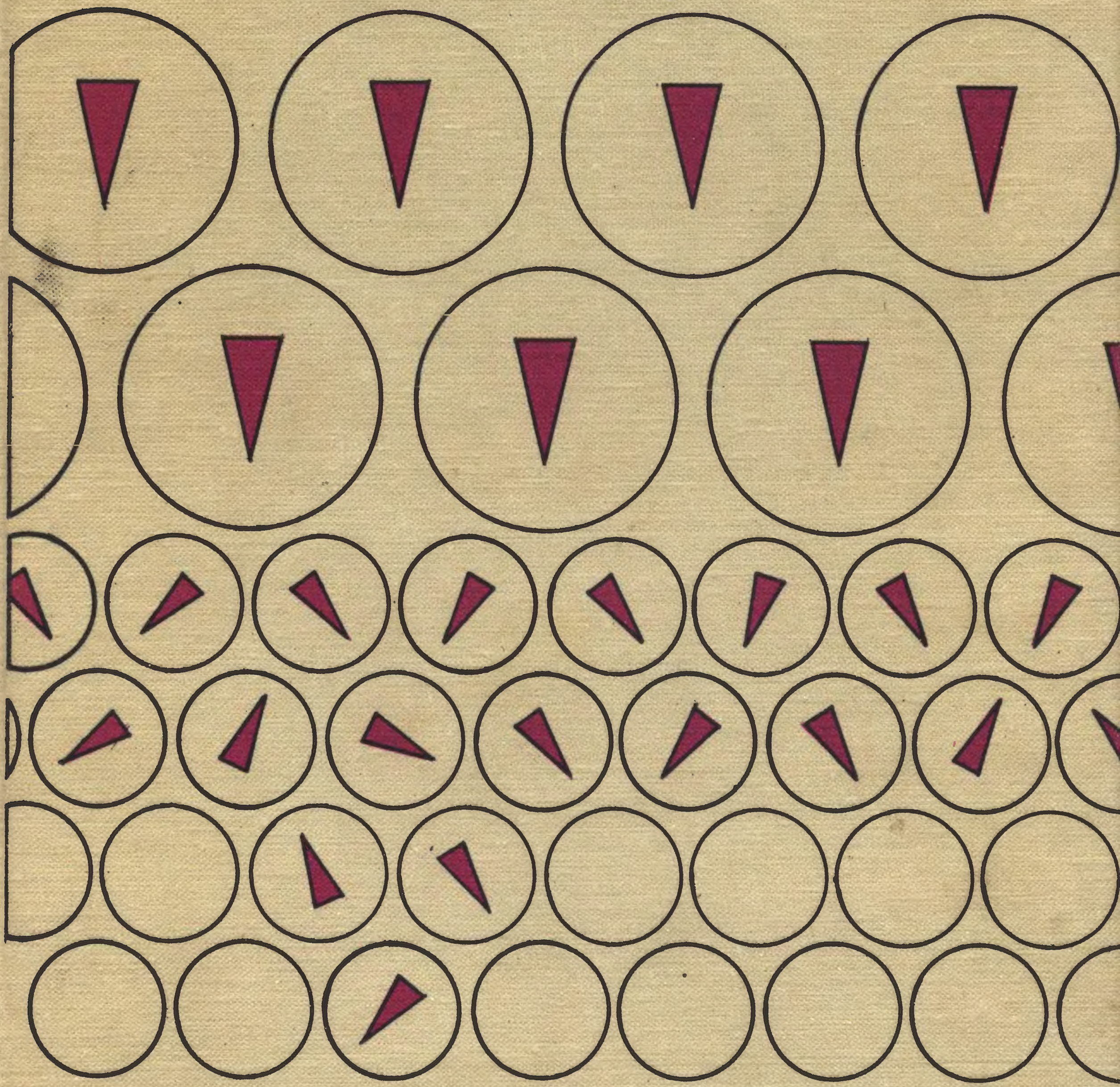
П.Эткинс

ПОРЯДОК И БЕСПОРЯДОК В ПРИРОДЕ



ПОРЯДОК И БЕСПОРЯДОК В ПРИРОДЕ

THE SECOND LAW

P. W. Atkins

Scientific American Library

Scientific American Books
An Imprint of W. H. Freeman and Company
New York, 1984

П. Эткинс

ПОРЯДОК И БЕСПОРЯДОК В ПРИРОДЕ

Перевод
с английского
Ю. Г. Рудого

Москва
«Мир»
1987

ББК 22.317
Э91
УДК 536.73 (0.062)

Эткинс П.
Э91 Порядок и беспорядок в природе: Пер. с англ./Предисл. Ю. Г. Рудого. — М.: Мир, 1987. — 224 с., ил.

Книга видного английского специалиста в области физической химии, профессора Оксфордского университета Питера Эткинса в популярной и увлекательной форме рассказывает об истории становления термодинамики как науки и об одном из фундаментальных законов природы — втором начале термодинамики. Автор раскрывает широкий диапазон процессов и явлений, описываемых этим законом: от энергетических установок различных видов до биологических систем, включая человека, и астрофизических объектов.

Предназначена для всех интересующихся достижениями современной науки и техники, особенно полезна учащимся старших классов и вузов, а также преподавателям.

Э $\frac{170420000—213}{041(01)—87}$ 63—87, ч. 1 ББК 22.317

Редакция научно-популярной и научно-фантастической литературы

Научно-популярное издание

Питер У. Эткинс

ПОРЯДОК
И БЕСПОРЯДОК
В ПРИРОДЕ

Научный редактор А. Н. Кондрашова
Мл. научный редактор М. А. Харузина
Художник А. А. Лукьяненко
Художественный редактор Н. М. Иванов
Технический редактор Т. А. Максимова
Корректор Т. И. Стифеева

ИБ 6059

Сдано в набор 3.07.86. Подписано к печати 12.05.87. Формат $70\times100^{1}/_{16}$. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Гарнитура таймс. Объем 7 бум. л. Усл. печ. л. 18,20. Усл. кр.-отт. 73,65. Уч.-изд. л. 19,44. Изд. № 9/4961. Тираж 100 000 экз. Зак. 1430. Цена 1 р. 80 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» 129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

Отсканировано Gunpowder для NataHaus
Copyright © 1984 by P. W. Atkins
© перевод на русский язык, «Мир», 1987

ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКА

Предлагаемая вниманию советских читателей книга «Порядок и беспорядок в природе» принадлежит перу известного английского ученого, специалиста в области физической химии, профессора Оксфордского университета Питера Эткинса.

Говоря об этой книге, прежде всего следует отметить, что раздел физики, которому она посвящена, — равновесная (и частично неравновесная) термодинамика — сравнительно редко становился ранее предметом научной популяризации по сравнению, например, с такими областями, как астрофизика или физика элементарных частиц. И это вполне объяснимо, ибо в течение длительного времени традиционно считалось, что применение термодинамики ограничивается в основном различными техническими устройствами типа тепловых двигателей, турбин и т. д. Однако успехи физики низких температур, достигнутые в последние десятилетия (главным образом в изучении квантовых макроскопических явлений — сверхпроводимости и сверхтекучести), вновь привлекли внимание к таким, казалось бы, «прозаическим» вопросам, как охлаждение тел, измерение температуры и т. п. Мощным стимулом к исследованиям по статистической термодинамике послужили открытия явления магнитного резонанса в спиновых системах, а также когерентного усиления электромагнитного излучения в лазерах и мазерах. Достаточно упомянуть в этой связи хотя бы о возможности достижения отрицательных абсолютных температур, которая обсуждается в гл. 7 данной книги.

Особый интерес традиционно вызывает понятие энтропии, первоначально введенное Рудольфом Клаузиусом (еще в прошлом веке) лишь с целью более удобного описания работы тепловых двигателей. Однако благодаря усилиям многих ученых — прежде всего Людвига Больцмана — стало очевидным, что это понятие играет универсальную роль. По существу именно энтропия определяет многие закономерности в поведении макроскопических систем, в том числе направление их глобальной (а иногда и локальной) эволюции. Более того, выяснилось, что энтропия является одним из фундаментальных понятий, стоящим в одном ряду с энергией,— универсальной мерой различных форм движения материи.

В частности, понятие энтропии оказалось связанным с не менее важными и общими понятиями — в первую очередь с количеством информации (что, к сожалению, автор не счел необходимым отразить в достаточной степени в своей книге). С помощью энтропии стало возможным количественно оценивать и такие на первый взгляд сугубо качественные понятия, как порядок (или структура) и беспорядок (или хаос), а также взаимную связь между ними и возможность перехода одного в другое. Наиболее яркими и впечатляющими в книге являются, пожалуй, гл. 6—9, где наглядно показано, что не только порядок может естественно переходить в хаос, но и наоборот: при определенных условиях из хаоса могут возникать упорядоченные (как правило, диссипативные) структуры. Эти идеи лежат в основе бурно развивающейся в настоящее время на стыке физики, химии, математики и биологии новой отрасли науки — синергетики. Значение ее особенно велико еще и потому, что практически вся производственная деятельность людей — как в технике, так и в сельском хозяйстве — представляет собой по существу не что иное, как создание из природных материалов искусственных структур, т. е. в том или ином смысле борьбу с самопроизвольным ростом энтропии.

Знакомя читателей с основами термодинамики, автор поставил целью продемонстрировать глубокую общность и единство материального мира — в частности с точки зрения

динамики возникновения более сложных структур из простых. Действительно, данные современной науки говорят о том, что природа в своей основе проста и едина — достаточно упомянуть, например, об относительно малом числе фундаментальных частиц в физике или о весьма ограниченном наборе материальных носителей генетической информации в биологии. Но именно эти простейшие сущности порождают огромное разнообразие явлений, которое мы наблюдаем в окружающем нас материальном мире. Отсюда и вытекает важность тех немногочисленных законов, которые определяют в целом поведение сложных систем.

К числу таких законов, безусловно, относится второе начало термодинамики, и несомненная заслуга автора заключается в том, что ему удалось очень наглядно провести последовательное очищение этого фундаментального закона природы от внешних наслоений технического характера, которыми сопровождалось его открытие (и которыми, к сожалению, порой ограничивается его изучение и применение). В первых двух главах книги автор воздает должное и истории науки, рассказывая о том, как зарождались столь привычные ныне представления. В заключение он вновь обращается к паровому двигателю, как своего рода «родоначальнику» современной термодинамики, и недаром последний раздел книги символично назван «Апофеоз парового двигателя». Глубоко анализируя сущность второго начала термодинамики на уровне микромира, автор не обходит вниманием и традиционные практически важные вопросы, с которыми прочно ассоциируется этот закон, прежде всего вопрос об ограниченности к. п. д. тепловых двигателей (этому целиком посвящена гл. 5). П. Эткинс убедительно демонстрирует, что по существу за этим скрывается значительно более глубокая закономерность, связанная с неизбежными потерями энергии в процессе преобразования неупорядоченного движения в упорядоченное, происходит ли то в тепловом двигателе, химической реакции или в живом организме.

Несомненным достоинством книги является широкое — и поистине мастерское — использование простейших моделей, которые позволяют качественно проанализировать многие сложные явления. Так, рассматривая в гл. 3 взаимодействие прыгающего мяча со столом, автор с такой наглядностью описывает процесс диссипации механической энергии, что этот весьма трудный вопрос становится понятным читателю с любым уровнем подготовки. Не менее остроумно, лаконично и вместе с тем достаточно глубоко анализируются на микроскопическом уровне с позиций второго начала термодинамики такие обыденные, но отнюдь не тривиальные, явления, как, например, коррозия металлов (гл. 6), растворение масла в воде и процесс дыхания (гл. 8).

Живой, образный язык и хороший стиль изложения, свободный от упрощенчества, к сожалению свойственного большинству научно-популярных изданий на эту тему, значительно облегчает понимание материала. Иллюстрации и подписи к ним настолько информативны, что по существу представляют собой как бы сжатый конспект книги, и это также способствует лучшему усвоению материала. Еще одно важное достоинство книги: развитие физических идей и понятий излагается в ней не абстрактно, а на вполне конкретных примерах из истории физики и техники и сопровождается краткими биографическими сведениями об основоположниках термодинамики. Наконец, очень ценная и современная особенность книги — органичное использование в ней простейших компьютерных методов.

Принятый автором описательный характер изложения и практически полное отсутствие математических выкладок (за исключением, быть может, гл. 4) делает книгу доступной читателю, владеющему лишь начатками элементарной математики и некоторым логическим мышлением. Но при всем этом книгу П. Эткинса отнюдь нельзя назвать «легким чтением». Чтобы полностью овладеть богатством заложенных в ней идей, читателю придется проявить немалую любознательность, терпение и внимание. Только тогда, даже не имея представления о предмете термодинамики, можно в полной мере проследить за логикой изложения основных идей как в целом, так и в деталях.

Однако определенные интеллектуальные усилия, которых потребует от читателя знакомство с этой книгой, вполне окупаются тем, что он узнает не только о существе чисто физических, химических или биологических явлений, но и вводится в курс актуальных экологических (а тем самым отчасти и социальных) проблем. Так, автор справедливо указывает, что действительная опасность, грозящая человечеству, заключается не в энергетическом, а в «энтропийном» кризисе. Дело не в том, что энергии «мало» (ее сохранение строго контролируется первым началом термодинамики), а в том, что качество этой энергии понижается (точнее говоря, растет энтропия энергоносителей). Именно этот фактор оказывается решающим при использовании солнечной энергии, накопленной в различных видах ископаемого горючего. Автор уделяет внимание и отрицательным побочным эффектам, сопутствующим добыче энергетического сырья и его дальнейшему использованию. Это всегда наносит ущерб природе и сельскому хозяйству, так как при добыче сырья нередко нарушается целостность почвы, происходит ее эрозия, вследствие чего ценные земли исключаются из сельскохозяйственного оборота. Что же касается самого процесса получения энергии, то, как убедительно показывает автор, он неизбежно сопровождается тепловым загрязнением окружающей среды — это своего рода «дань» термодинамике. Таким образом, перед человеческой цивилизацией встают серьезные вопросы, касающиеся регулирования глобального энергетического баланса[1] и прежде всего рационального расходования высококачественных энергетических ресурсов и создания экологически более чистых источников энергии. Все эти вопросы в настоящее время активно решаются как в нашей стране, так и во всем мире, в связи с чем книга П. Эткинса, несомненно, имеет и практическое значение.

Однако не со всеми утверждениями автора можно полностью согласиться. Особенно это касается заключительной гл. 9, где затрагиваются наиболее общие вопросы — вплоть до эволюции Вселенной и происхождения жизни на Земле. Как известно, в открытых системах возможно возникновение локальной структуры из хаоса, что неизбежно компенсируется повышением энтропии где-либо в другой области окружающей среды. Автор последовательно проводит через всю книгу эту в целом верную концепцию, однако, утверждая, что при этом *вся* Вселенная движется в направлении своего вырождения и деградации энергии, автор вольно или невольно возвращается к пресловутой теории «тепловой смерти», которая полностью отвергнута современной наукой. Не вдаваясь в детали этого вопроса, нашедшего достаточно полное освещение как в отечественной, так и в зарубежной специальной и философской литературе, заметим лишь, что этот вывод делается на основе неправомерно широкого обобщения применимости второго начала термодинамики.

По меньшей мере спорной представляется и слишком буквальная аналогия, которую автор проводит между модельными системами, подчиняющимися простым динамическим законам, и феноменами жизни вплоть до сознания. В настоящее время довольно много известно о физико-химических основах жизни, и совершенно очевидно, что биологическая (а тем более социальная) форма существования материи, наделенная способностью к познанию, безусловно, более высока по сравнению с физической или химической (во всяком случае, не сводится к ним полностью). Здесь проявляется один из важнейших законов материалистической диалектики — закон скачкообразного перехода количественных изменений в качественные. Вместе с тем автор проводит глубоко материалистическую мысль, убедительно показывая, что все формы существования материи, наблюдаемые в окружающем нас мире, обусловлены лишь объективными процессами, происходящими во Вселенной; этим полностью отрицается существование какого-либо изначального «плана» развития Вселенной и соответственно ее «творца».

Ряд вопросов, затронутых в настоящей книге, представляет самостоятельный интерес,

---

[1] По существующим оценкам при сохранении современных темпов роста выработки энергии в мире (в среднем около 3% в год) уже через 8—10 десятилетий могут возникнуть нежелательные климатические изменения глобального характера.

и они получили дальнейшее развитие, что нашло отражение в научно-популярной литературе. По этой причине, а также в связи с тем, что большинство библиографических источников, указанных автором, малодоступны советскому читателю, мы сочли целесообразным дополнить авторский список литературы (особенно по гл. 8 и 9) изданиями на русском языке, отечественными и переводными. Кроме того, в тексте был сделан ряд подстрочных примечаний, преимущественно терминологического или уточняющего характера.

Мы надеемся, что книга П. Эткинса, рассказывающая в доступной форме об одном из фундаментальных законов природы и его роли в практической деятельности человека, привлечет внимание читателей, ибо в наше время, отмеченное ускорением научно-технического прогресса, значительно возрос интерес к познанию тайн окружающего нас мира и использованию этого знания на благо человечества.

Книга П. Эткинса, несомненно, будет полезна читателям самого различного уровня знаний — от школьников старших классов до преподавателей и научных работников. Каждый из них найдет в ней для себя новые, порой неожиданные сведения или обнаружит новый подход к уже известным явлениям.

Ю. Рудой
д-р физ.-мат. наук,
профессор

ОТ АВТОРА

Пожалуй, ни один из разделов физики не способствовал в такой мере возвышению человеческого духа, как термодинамика, особенно ее второе начало. Вместе с тем немногие области знания столь мало понятны неспециалистам и трудны для изучения. Упоминание о втором начале термодинамики немедленно связывается в памяти с громоздкими и шумными паровыми машинами, сложными математическими расчетами и совершенно недоступным восприятию понятием энтропии. По-видимому, немногие люди выдержали бы предложенный Ч. П. Сноу тест на общую культуру, согласно которому незнание второго начала термодинамики приравнивается незнанию произведений Шекспира.

В этой книге мы пытаемся хотя бы слегка приоткрыть завесу, показав, как действует второе начало термодинамики и где находит применение этот фундаментальный закон природы. Мы проникнем в суть классической формулировки второго начала и постараемся разобраться в механизме его действия. Это позволит нам убедиться в том, насколько просто осмыслить этот закон и сколь широка область его применимости. Действительно, второе начало термодинамики допускает значительно более простое — и более плодотворное — истолкование на основе описания поведения молекул (мне думается, что понять смысл второго начала термодинамики даже гораздо легче, чем первого ее начала — закона сохранения энергии). Как мы узнаем в дальнейшем, второе начало термодинамики приводит к следствиям, далеко выходящим за рамки классической термодинамики, — с его помощью можно понять многие природные процессы, которые определяют все многообразие явлений, наблюдаемых в окружающем нас мире.

Попутно мы получим один важный результат, касающийся паровой машины, с которой начинается наше знакомство со вторым началом термодинамики, а именно установим, что паровая машина — это устройство, в котором наиболее просто и наглядно проявляется одно из фундаментальных свойств реального мира — его необратимость (точнее, необратимость происходящих в нем процессов). Это обстоятельство впервые было осознано физиками в XIX в., когда наконец рассеялся туман технических деталей, в прямом и переносном смысле окутывавший паровую машину. Эти ученые выявили общие принципы, которым подчиняются любые изменения, в каких бы формах они ни происходили, и неоценимую помощь здесь оказала именно паровая машина, поскольку в ее работе названные принципы проявляются наиболее отчетливо. После того как наметился общий подход к исследованиям, стал возможен анализ значительно более тонких случаев — их глубоко скрытую внутреннюю простоту удалось раскрыть с помощью общих принципов. Например, даже в биологических процессах удается выявить те же закономерности, которые были впервые обнаружены при анализе работы паровой машины. В этой книге мы предпримем своего рода путешествие «в глубь вещей» — от паровой машины до материи, допускающей самоорганизацию, вплоть до сознания человека.

Одна из трудностей при изучении термодинамики и особенно ее второго начала (как в его классической, так и статистической формах) заключается в необходимости постичь соответствующий математический аппарат. В этой книге мы старались почти полностью

избежать применения математики; если где-то и приходилось использовать то или иное уравнение, то для понимания его читателю требовалась лишь самая элементарная (на уровне средней школы) подготовка. За исключением нескольких мест, уровень изложения материала в книге весьма прост и, на наш взгляд, вполне доступен любому (разумеется, достаточно настойчивому и терпеливому) читателю даже при отсутствии у него каких-либо предварительных знаний о предмете. Более подготовленным читателям автор приносит свои извинения за несколько упрощенную и, возможно, излишне неторопливую манеру изложения; однако мы надеемся, что даже такой читатель будет «вознагражден» тем, что книга поможет ему взглянуть под новым углом зрения на многие физические явления.

В книге вполне сознательно опущен крупный раздел, касающийся связи между энтропией и *теорией информации*. С одной стороны, безусловно, нельзя не согласиться с тем, что принципы и математический аппарат теории информации могут способствовать более совершенному изложению термодинамики и пониманию ее сущности. С другой стороны, как нам кажется, это может создать у читателя неверное представление о том, что понятие энтропии требует введения некоего «сознающего субъекта», способного к обладанию «информацией» или являющегося до некоторой степени «невежественным». Отсюда, по нашему мнению, всего лишь один шаг до того, чтобы сделать заключение о полностью умозрительном характере понятия энтропии и о ее неразрывной связи с наблюдателем. К сожалению, мы не можем в этой книге заниматься разъяснением подобных «метафизических» вопросов и потому сочли за лучшее вообще обойти их. Именно по этим причинам мы не касаемся вопроса об аналогии между теорией информации и термодинамикой.

Книга построена следующим образом. От описания в гл. 1 ранних исследований работы паровых машин мы переходим в гл. 2 к рассказу о том, как на основании этих исследований основоположники термодинамики смогли вывести второе начало. Далее, проникая в гл. 3 внутрь вещества, мы убеждаемся в том, что этот закон удается легко и наглядно сформулировать, исходя из описания поведения отдельных микрочастиц. В гл. 4 предпринимается попытка уточнить и конкретизировать это качественное понимание. Именно здесь используются некоторые математические выкладки (впрочем, для дальнейшего чтения книги читатель не обязательно должен разобраться в них). Установив основные принципы, мы возвращаемся в гл. 5 к паровой машине и ее «потомкам» — более совершенным двигателям; здесь мы пытаемся разобраться, каким образом в них происходит преобразование теплоты в работу. В гл. 6 мы переходим к описанию превращений вещества, убеждаясь при этом, что идея и принципы, лежащие в основе физики, позволяют объяснить также и химические явления. Одна из таких основополагающих идей, пронизывающая все изложение и постепенно принимающая все более четкие очертания, — это идея *структуры*. Выяснив значение второго начала термодинамики в физике и химии на уровне простейших явлений, мы рассматриваем далее вопрос о том, какими (различными) способами может устанавливаться структурная организация посредством физических (прежде всего охлаждения; гл. 7) и химических (гл. 8) изменений. В гл. 8 показано также, каким образом второе начало термодинамики объясняет возникновение сложно организованных и упорядоченных форм, характеризующих жизнь. Наконец, в заключительной гл. 9 подводится краткий итог пройденному пути: здесь дано более глубокое истолкование понятия структуры и объясняется, каким образом оно вытекает из второго начала термодинамики. В книге имеется также несколько приложений. Первое из них касается единиц измерения энергии; здесь приводятся и некоторые другие сведения из той же области. Во втором приложении вкратце рассматриваются некоторые основные термодинамические формулы. Наконец, в третьем приложении приведено несколько компьютерных программ, которые иллюстрируют ряд вопросов, затронутых в тексте.

Меня давно интересовали проблемы, связанные со вторым началом термодинамики, однако собрать воедино все мои размышления на эту тему меня побудили две встречи.

Одна из них была организована Александрой Корнхаузер в Югославии, а вторая — Джорджем Марксом в Венгрии. Макс Витби из Би-би-си помог мне оценить в должной мере некоторые популярные игры. Александра Мак-Дермотт и Джон Роулинсон из Оксфордского университета, а также Филипп Моррисон из Массачусетского технологического института, не считаясь со временем, ознакомились с моей работой и сделали много ценных и полезных замечаний. Своими соображениями о книге поделился со мной и Айдан Келли. Всем названным лицам я выражаю самую глубокую и сердечную благодарность.

Оксфорд, Англия
январь 1984 г.

П. У. Эткинс

АСИММЕТРИЯ ПРИРОДЫ

1

Война[1] и паровая машина, как бы объединив свои усилия, способствовали становлению одного из самых тонких понятий в науке. Сади Карно, сын военного министра при Наполеоне и дядя будущего президента Французской республики, сражался в предместьях Парижа в 1814 г. Наблюдая последствия всех этих событий, он пришел к выводу, что одной из причин поражения Франции явилось ее отставание в промышленном отношении, в частности Англия заметно опередила Францию в использовании энергии пара. Карно понимал, что без паровой машины Англия лишилась бы основы своего военного могущества: ей не хватало бы угля, так как перестали бы работать насосы в шахтах; ей не хватало бы железа, ибо при дефиците леса уголь был бы необходим для производства железа. В итоге она испытывала бы недостаток вооружения.

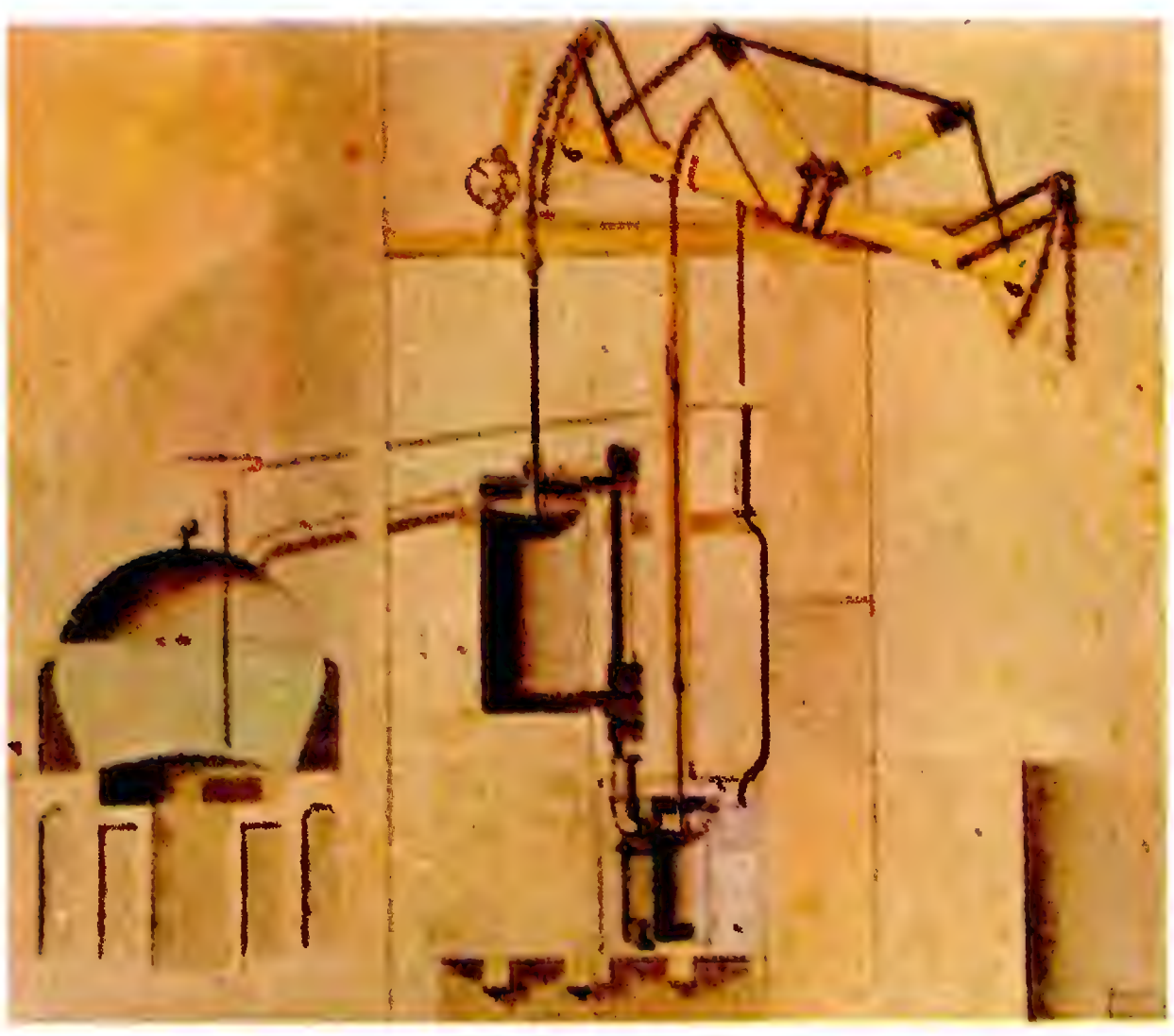
Однако Карно осознавал, что овладеть энергией пара важно не только потому, что это обеспечивает промышленное и военное превосходство. Он полагал, что страна, сумевшая более эффективно использовать энергию пара, способна стать лидером социальных и политических преобразований, значительно более глубоких, чем те, что недавно пережила Франция. Карно видел в паровой машине тот универсальный двигатель, которому ввиду его высокой экономичности предстоит заменить животных как тягловую силу. и благодаря большей надежности и контролируемости превзойти такие традиционные источники механической энергии, как ветер и вода. Карно не сомневался, что универсальный двигатель сможет значительно расширить социальные и экономические возможности человечества, открыв перед ним путь к новым достижениям. Правда, ныне многие из нас склонны рассматривать первые паровые двигатели — эти громоздкие сооружения из дерева и железа — лишь как неуклюжие символы технического убожества, свойственного периоду зарождения индустриального общества. Но именно эти прикованные к земле Левиафаны дали крылья Икару.

Никола́ Леонард Сади Карно (1796—1832). (Немецкий музей.)

[1] Речь идет о завоевательных войнах Наполеона Бонапарта в начале XIX в. — *Прим. перев.*

Карно тщательно проанализировал условия совершенствования паровых машин (то же самое сделал ранее его отец применительно к механическим устройствам), однако был весьма далек от практического воплощения своих выводов. Тем более Карно не мог предвидеть того переворота *в мышлении*, который суждено было произвести его чисто техническим изысканиям. Карно установил, что процессу преобразования теплоты в работу присуща некая «внутренняя неэффективность»; при этом он использовал метод рассуждений, который получил распространение лишь полтора столетия спустя. Определив пределы возможностей паровой машины (иными словами, ее максимальный коэффициент полезного действия, или к.п.д.), Карно неожиданно выработал совершенно новое отношение ко всем видам изменений вообще, в частности к преобразованию запасенной в угле энергии в механическую энергию. Более того, по существу Карно заложил основы новой науки, выходящей за рамки абстрактной физики Ньютона, которая позволяла оперировать как отвлеченным понятием изолированной частицы, так и реальными тепловыми машинами. Примерно такова и структура нашей книги: мы будем постепенно переходить от грубого — на первый взгляд — мира ранних конструкций двигателей к весьма утонченному миру сложных физических явлений, таящим в себе красоту и изящество. Таким путем мы попытаемся последовательно раскрыть все важные темы, затронутые в данной книге.

Результаты своих изысканий Карно обобщил в книге «Размышления о движущей силе огня» (*Reflexions sur la puissance motrice du feu*), изданной в Париже в 1824 г. Несмотря на то что в основе его рассуждений лежала совершенно ложная концепция, они фактически положили начало современному пониманию предмета. Карно придерживался общепринятой в то время теории, согласно которой теплота представляет собой некую не имеющую массы жидкость — *теплород*. Он считал, что действие паровой машины аналогично действию водяной мельницы, а именно: теплород как бы перетекает от котла к конденсатору, тем самым приводя в движение соединенные с машиной механические устройства — подобно тому, как поток воды приводит в движение мельничные жернова. Карно полагал также, что в соответствии с этой аналогией количество теплорода остается неизменным в процессе совершения работы. Иными словами, анализ Карно был основан на предположении о *сохранении* количества теплоты в процессе действия машины; сама же работа, по его мнению, создавалась двигателем потому, что теплород перетекал от горячего («высокого» в тепловом смысле) источника к холодному («низкому» в тепловом смысле) стоку.



Одна из первых конструкций паровой машины. Анализ ее работы способствовал развитию идей, описываемых в этой книге. (С разрешения отдела справочных книжных архивов общественных библиотек г. Бирмингема, Великобритания.)

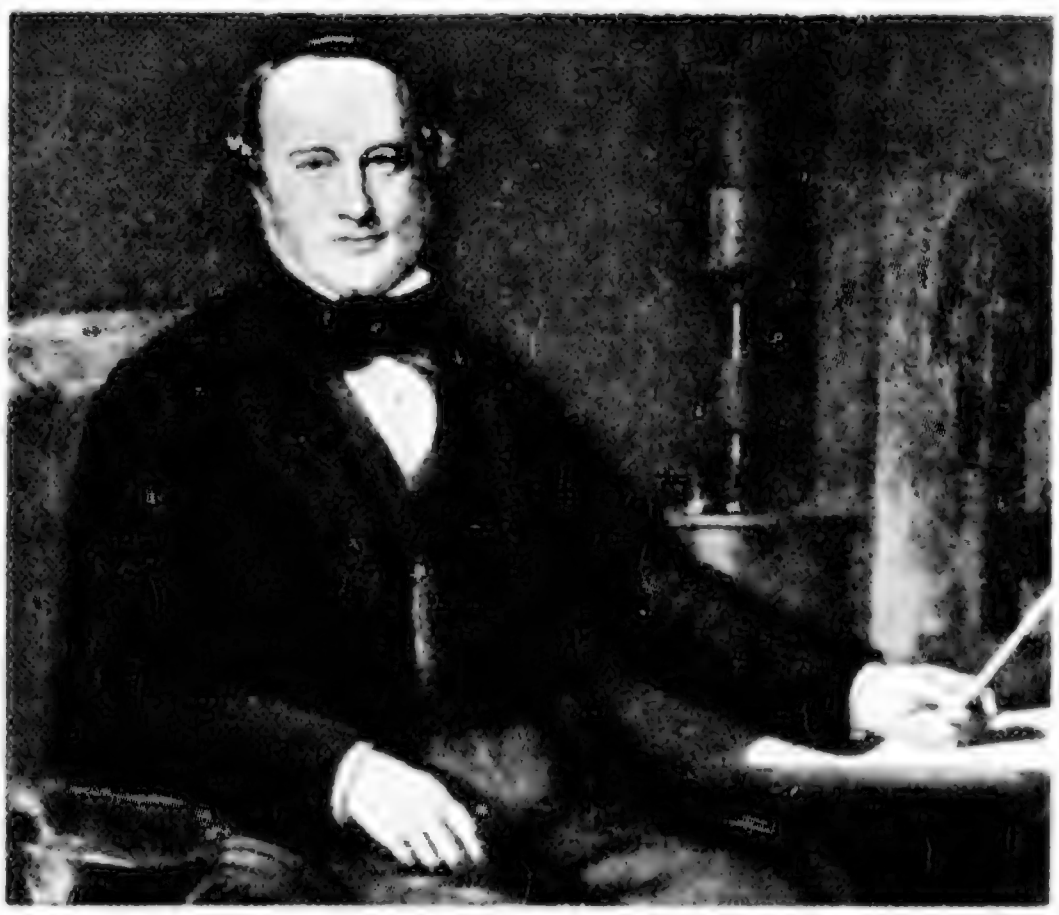
Чтобы отделить истину в рассуждениях Карно от ложных концепций, потребовались исследования, которые были по силам ученым лишь следующего поколения, родившимся в 20-х годах XIX в. Среди них можно выделить трех ученых, которые приняли вызов и разрешили указанную трудность.

Сущность энергии

Одним из этих троих был Дж. П. Джоуль, родившийся в 1818 г. в семье пивовара из Манчестера. Достаток семьи, владевшей пивоваренным производством, позволил Джоулю беспрепятственно развивать свои научные интересы. В частности, он стремился выявить общую основу всех явлений, представлявших в то время научный интерес, дав им единое объяснение. К таковым относились явления из области электричества, электрохимии, а также тепловые и механические процессы. Тщательные эксперименты, проведенные Джоулем в 40-х годах прошлого века, подтвердили, что теплота в этих процессах *не* сохраняется. Путем все более точных измерений Джоуль *количественно* показал, каким образом работа переходит в теплоту. Так родилось понятие о *механическом эквиваленте теплоты* и укрепилось представление о взаимопревращаемости теплоты и работы; стало также совершенно очевидным, что теплота — отнюдь не вещество, подобное воде.

Именно результаты этих экспериментов лишили смысла ту основу, на которой Карно строил свои выводы; к счастью, однако, сами выводы остались в силе. После этого пришло время теоретикам разобраться в природе теплоты.

Уильям Томсон родился в Белфасте в 1824 г., в 1832 г. он переехал в Глазго, где и поступил в университет в возрасте десяти лет, обнаружив незаурядные способности, ярко проявившиеся во всей его дальнейшей деятельности. Первоначально Томсон занимался теоретическими изысканиями; однако он обладал и немалыми практическими навыками, что снискало ему огромную известность. Свой практический талант Томсон отточил во



Джеймс Прескотт Джоуль (1818—1889). (Немецкий музей.)

Уильям Томсон (лорд Кельвин) (1824—1907). (Из частного собрания Энн Ронан.)

время короткого пребывания во Франции, куда попал после окончания Кембриджского университета (он поступил в него в 1843 г.). Научная карьера Томсона в Глазго достигла своего апогея в 1846 г., когда в возрасте 22 лет он получил кафедру натуральной философии. Томсон совмещал свои блестящие теоретические исследования с активной деловой деятельностью, связанной с его работами по телеграфии. Своим лидерством в области подводной телеграфии Великобритания во многом обязана Томсону, который изучил проблемы передачи сигналов на большие расстояния, а также изобрел и запатентовал приемник, широко использовавшийся в телеграфных конторах того времени.

Впоследствии (как это порой случается в Англии) Уильям Томсон получил (в 1892 г.) титул лорда Кельвина — этим именем мы и будем называть его в дальнейшем. Богатство, равно как и практические изобретения Кельвина ныне не представляют для нас интереса. Истинным памятником Кельвину (помимо плиты, установленной в Вестминстерском аббатстве) служат его достижения в области науки.

Кельвин и Джоуль встретились в 1847 г. в Оксфорде, на съезде Британской ассоциации развития науки. Кельвин был крайне изумлен и обеспокоен тем, что Джоуль лишил теплоту статуса сохраняющейся величины. Находясь под сильным впечатлением тех результатов, которые удалось получить Джоулю, он считал, что выводы Карно будут опровергнуты, если теплота действительно не сохраняется и если теплород в природе отсутствует.

Кельвин начал с того, что наглядно продемонстрировал ту путаницу в понятиях, которая возникла в физике. Он продолжал развивать точку зрения (наиболее полно изложенную в его работе «К динамической теории теплоты», 1851 г.), согласно которой за результатами экспериментов, по-видимому, скрываются *два* закона, причем выводы Карно в определенном смысле сохраняли свое значение, не вступая в противоречие с работой Джоуля. Так возникла новая наука, названная *термодинамикой*, которая описывала, в частности, меха-

Рудольф Клаузис (1822—1888).
(Немецкий музей.)

Людвиг Больцман (1844—1906).
(Немецкий музей.)

ническое действие теплоты; одновременно начало складываться понимание того, что в природе существует два независимых фундаментальных вида движения.

В 20-х годах прошлого века родился еще один человек, которому суждено было стать третьим главным участником описываемой эпопеи. Его звали Рудольф Готтлиб, однако сегодня мало кому знакомо это имя: в соответствии с традицией того времени он взял себе латинское имя Клаузиус, ставшее впоследствии широко известным.

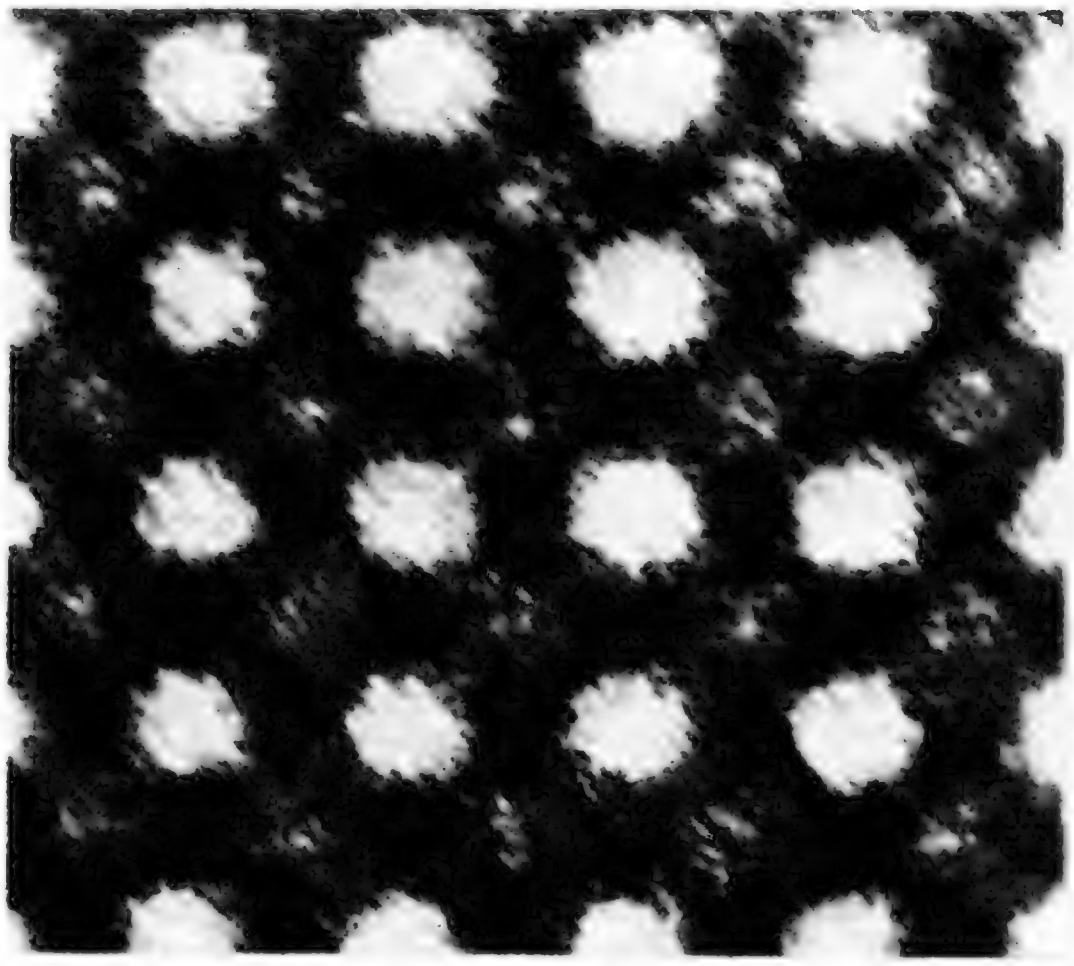
Клаузиус родился в 1822 г. Нет ничего удивительного в том, что все три создателя термодинамики оказались современниками. Термодинамика в то время вызывала повышенный интерес, привлекая самые сильные умы. В первой же своей работе Клаузиус подошел к существу вопроса ближе, чем это сделал Кельвин. Взявшись за проблему, поставленную Карно, развитую Джоулем и обобщенную Кельвином, Клаузиус в своей монографии «О движущей силе теплоты», опубликованной в 1850 г., отчетливо обрисовал круг вопросов, стоявших тогда перед термодинамикой, и тем самым сделал их более доступными для анализа. Клаузиус обладал способностью фокусировать внимание на основных проблемах; можно сказать, что в дополнение к космическому «телескопу» Кельвина он применил «микроскоп». Клаузиус также заметил, что противоречие между рассуждениями Карно и Джоуля можно было бы устранить, если бы в природе существовал не один, а два основополагающих принципа. Он не только уточнил принцип Карно и отказался от понятия теплорода. Очень четко отделив общие выводы от предположений, Клаузиус попытался объяснить природу теплоты на основе поведения частиц, из которых состоит вещество. Это было началом современного подхода к термодинамике.

Карно родился в 1796 г., в 1832 г. он умер от холеры. Всю свою жизнь он не сомневался в существовании теплорода. Джоуль, Кельвин и Клаузиус родились в период 1818—1824 гг.; их поколению и выпала честь превратить термодинамику в настоящую науку. Однако только следующему поколению ученых удалось объединить вновь возникшую дисциплину, связав ее с другими появившимися в то время отраслями науки.

Людвиг Больцман родился в 1844 г.; его вклад в развитие термодинамики состоял в установлении связи между свойствами вещества как целого, изученными с помощью термодинамики Кельвина и Клаузиуса, и поведением отдельных частиц (атомов), составляющих вещество. Кельвин, Клаузиус и их современники взрастили зерна, посеянные Карно, и сумели выявить соотношения между наблюдаемыми величинами. Однако настоящее понимание этих соотношений возникло лишь тогда, когда была установлена *механическая* природа лежащих в их основе явлений (объяснение которых было дано на основе понятий частиц и их свойств).

Больцман сознавал, что понимание механизмов взаимодействия между атомами, которое обнаруживалось в макроскопических свойствах вещества, должно было привести в самые укромные тайники Природы. Будучи близоруким, Больцман тем не менее видел в этом вопросе значительно дальше, чем большинство его современников; именно он начал вскрывать глубинные механизмы любых изменений. Следует отметить, что Больцман сделал это еще до того, как существование атомов стало общепризнанным. Многие из современников Больцмана сомневались в правомерности его предположений и рассуждений; они опасались, что работа Больцмана свергнет с пьедестала представление о хаотичности и бесцельности, господствующих, как предполагалось, на самых глубинных «этажах» непрерывно меняющейся материи (именно это сделал в те же времена Дарвин, выявив направленность биологических изменений). Больцман, очень страдавший от насмешек своих противников, совершенно потерял душевный покой, впал в бедность и в конце концов покончил с собой.

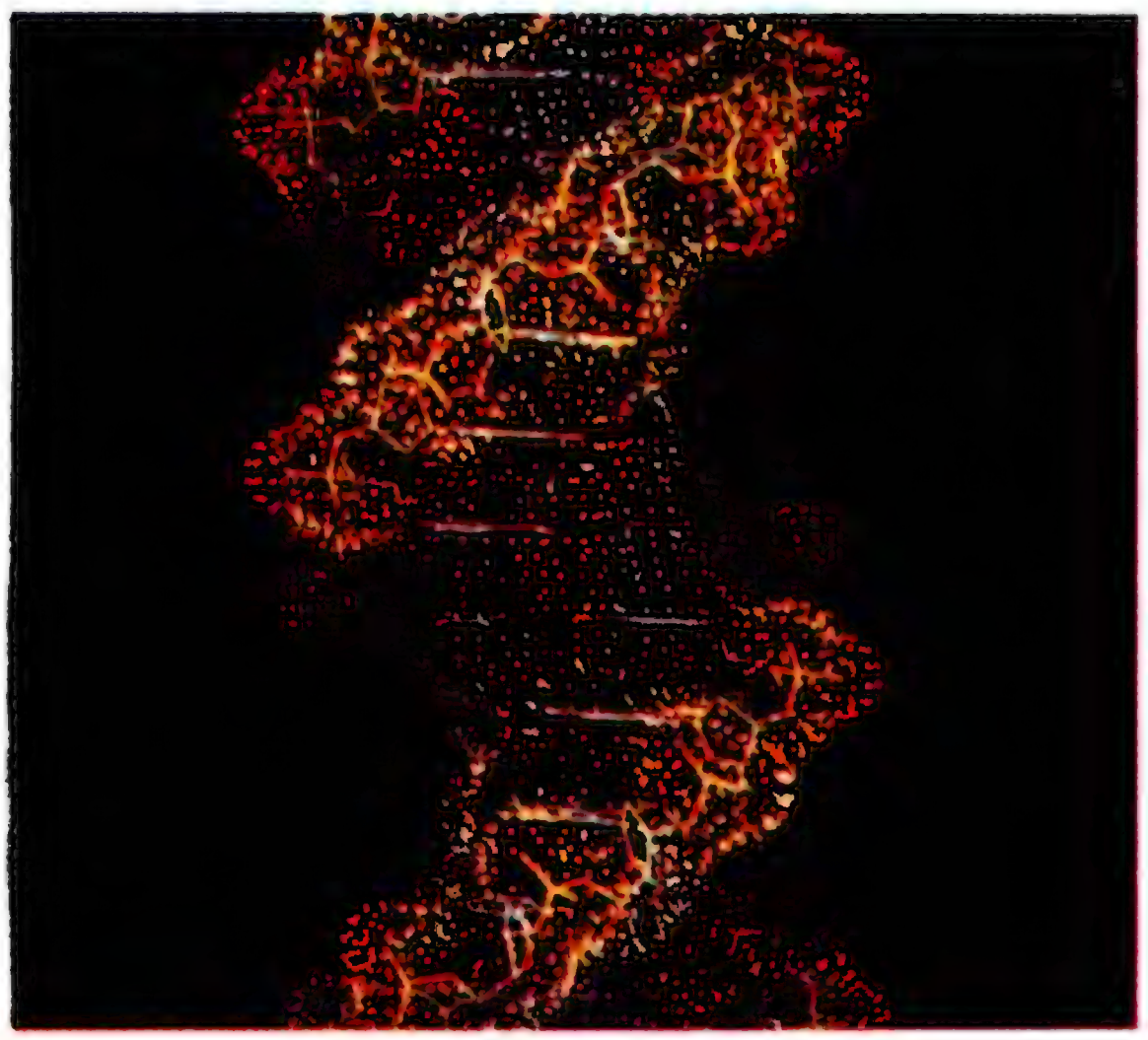
В 1906 г., когда скончался Больцман, его идеи уже носились в воздухе. Были развиты и методы, позволившие победить противников Больцмана и восстановить его репутацию как одного из крупнейших физиков-теоретиков. Создание квантовой теории, а также экспериментальное изучение и детальное выяснение строения атомов принесли в микромир новую реальность. Она не имела аналогов в повседневной жизни, но тем не менее была вполне убедительна и с ней приходилось считаться всерьез. Теперь уже никто не мог отрицать



Фотографическое изображение атомов (видны атомы циркония и кислорода в окиси циркония). (Лаборатория им. Лоуренса, Беркли, Калифорнийский университет.)

существования атомов, хотя на первый взгляд их поведение выглядело странным. Ныне мы располагаем экспериментальными средствами, которые позволяют получить изображения как отдельных атомов, так и атомов, объединенных в молекулы. Фундаментальная основа, на которой покоилась точка зрения Больцмана, установлена совершенно надежно, хотя в действительности микромир обладает значительно более сложными и разнообразными свойствами, чем это мог предвидеть даже Больцман.

Воззрения, развитые Карно и Больцманом, совместно с целями предпринятого ими анализа позволяют сделать краткое резюме предмета термодинамики. Карно пришел к термодинамике от тепловых машин — символа современного ему промышленного общества; свою цель он видел в повышении эффективности их работы. Больцман пришел к термодинамике от атома — символа зарождавшегося в то время фундаментального научного знания; его цель состояла в создании картины мира на самом глубоком по тем временам уровне понимания. В термодинамике и по сей день живы эти два подхода; в ней находят отражение взаимно дополняющие друг друга цели, точки зрения и практические применения. Термодинамика возникла из описания рабочих процессов в «грубых» машинах, однако впоследствии стала одним из наиболее



Фрагмент ДНК — молекулы, входящей в состав ядра клетки и несущей генетическую информацию (изображение получено с помощью ЭВМ). (Роберт Лэнгридж, Лаборатория машинной графики, ЮКСФ, © Regents, Калифорнийский университет.)

отточенных инструментов научного анализа[1]. Область применимости термодинамики охватывает весь диапазон человеческой деятельности, в том числе организацию и использование не только материальных ресурсов, но и различных идей, особенно касающихся природы любых изменений в окружающем нас мире. Пожалуй, в истории науки найдется немного достижений, по богатству своих идей и приложений сравнимых с термодинамикой — «детищем» паровой машины и атома.

Законы термодинамики

Само название *термодинамика* указывает на происхождение этой науки, занимавшейся первоначально изучением теплоты; в дальнейшем, однако, она включила в себя изучение превращений энергии во всех ее формах. Термодинамика основана на небольшом числе утверждений, которые в сжатой форме включают в себя огромный опыт человечества по изучению свойств энергии в процессах ее превращений. Эти утверждения носят название *законов* (или *начал*) *термодинамики*. В настоящей книге мы будем в основном заниматься одним из этих законов, однако полезно, по крайней мере бегло, познакомиться и с остальными.

Всего насчитывается *четыре* закона, или начала, термодинамики[2]. Первым по времени было установлено *второе начало*, последним — *нулевое начало;* в промежутке между ними были установлены *первое* и *третье начала* термодинамики (впрочем, последнее по своему статусу не вполне соответствует остальным началам). К счастью, однако, содержание этих законов проще, чем их хронология, отражающая трудности установления свойств столь эфемерного объекта, каковым является энергия.

Нулевое начало термодинамики, сформулированное всего около 50 лет назад, по существу представляет собой полученное «задним числом» логическое оправдание для введения понятия температуры физических тел. Температура — одно из самых глубоких понятий термодинамики, и настоящая книга призвана помочь читателю лучше разобраться в весьма своеобразных свойствах температуры. Температура играет столь же важную роль в термодинамике, как, например, время в разделе физики, называемом просто динамикой. Интересно отметить, что между этими величинами действительно есть аналогии, причем несколько более глубокие, чем просто совпадение обозначений с помощью одной и той же буквы t (подробнее об этом см. гл. 7). Пока достаточно считать, что температура — это просто уточнение и количественное выражение повседневного понятия «степени нагретости».

Первое начало обычно кратко формулируется так: «Энергия сохраняется». Тот факт, что сохраняется именно *энергия*, а не теплота, стал основополагающим открытием 50-х годов прошлого столетия, которым мы обязаны Кельвину и Клаузиусу. Вообще говоря, основным достижением науки XIX в. явилось признание энергии как наиболее общего понятия, позволяющего рассматривать с единой точки зрения все явления и процессы. Впервые центральное место в физике заняло совершенно абстрактное понятие; оно пришло на смену введенному еще во времена Ньютона (XVII в). понятию «силы» — на первый взгляд более конкретному и «осязаемому» и к тому же успешно «математизированному» Ньютоном.

Сегодня понятие энергии настолько прочно вошло в нашу жизнь, что очень трудно представить себе истинный масштаб интеллектуального достижения, которое заключалось в формулировке этого понятия; не менее трудно и дать ему точное определение (впрочем, с подобными трудностями мы сталкиваемся также при попытках придать точный смысл другим широко используемым фундаментальным понятиям, таким, как заряд, спин и т. д.). Не вдаваясь в дета-

---

[1] Весьма интересно, например, сравнительно недавнее оригинальное использование идей и методов термодинамики для анализа свойств необычных астрофизических объектов, называемых «черными дырами». Аналогия черных дыр с тепловыми машинами оказалась чрезвычайно плодотворной. — *Прим. перев.*

[2] Иногда к числу законов термодинамики относят еще один (пятый), называемый общим началом, в котором постулируется существование состояния термодинамического равновесия. — *Прим. перев.*

ли, будем пока считать, что понятие энергии интуитивно ясно и адекватно отражается в своем определении: энергия — это способность совершать работу. Момент, когда понятие энергии выдвинулось на центральное место в физике, можно установить достаточно точно. Еще в 1846 г. Кельвин утверждал, что физика основана на понятии силы; однако после встречи и беседы с Джоулем в 1847 г. он (к 1851 г.) в конце концов принял новую точку зрения. Энергия предстала отныне как более фундаментальная величина, которая всегда присутствует во всех явлениях, тогда как силы могут появляться и исчезать. Понятие энергии отвечало и религиозным воззрениям Кельвина: он считал, что творец в момент создания мира наделил его запасом энергии, и этот божественный дар будет существовать вечно, тогда как эфемерные силы подвержены многим превратностям, и с их помощью в мире ткется ткань преходящих явлений[1].

Кельвин надеялся, что ему удастся поднять авторитет понятия «энергия», которое в руках большинства физиков середины прошлого века было не более чем удобным формальным инструментом при анализе возможных изменений в системе частиц, лишенных притока энергии извне. Он также надеялся создать новую физику, целиком основанную на понятии энергии и свободную от ограничений, присущих тем или иным моделям. Кельвин считал, что все явления можно объяснить с помощью представлений о преобразовании энергии, а сами атомы и другие объекты следует рассматривать исключительно как проявление наличия энергии[2].

Современная физика, очевидно, до некоторой степени подтверждает взгляды Кельвина, однако при этом она не отрицает и существования самих атомов как носителей энергии.

Второе начало термодинамики устанавливает наличие в природе фундаментальной асимметрии, т. е. однонаправленности всех происходящих в ней самопроизвольных процессов. Именно этому вопросу посвящена в основном наша книга, поэтому здесь мы не будем говорить о нем подробно. Достаточно заметить, что об этой асимметрии свидетельствует все окружающее нас: горячие тела с течением времени охлаждаются, однако холодные сами по себе отнюдь не становятся горячими; прыгающий мяч в конце концов останавливается, однако покоящийся мяч самопроизвольно не начинает подскакивать. Здесь проявляется то свойство природы, которое Кельвин и Клаузиус смогли отделить от свойства сохранения энергии. Это свойство состоит в том, что, хотя полное *количество* энергии должно *сохраняться* в любом процессе (так эти ученые модифицировали первоначальную формулировку Карно о сохранении теплорода), *распределение* имеющейся энергии изменяется необратимым образом. Второе начало термодинамики указывает естественное направление, в котором происходит изменение распределения энергии, причем это направление совершенно не зависит от ее общего количества.

Третье начало термодинамики касается свойств веществ при очень низких температурах. Оно утверждает невозможность охлаждения вещества до температуры абсолютного нуля посредством конечного числа шагов. Как говорилось ранее, третье начало вполне можно считать одним из «настоящих» законов термодинамики, поскольку оно очевидным образом предполагает атомное строение вещества, тогда как другие законы представляют собой лишь обобщение непосредственного опыта и не зависят ни от каких предположений подобного рода. Таким образом, между третьим началом термодинамики и остальными ее законами обнаруживается существенное различие, причем даже логическое обоснование

---

[1] Современный скептически настроенный космолог мог бы, конечно, посмеяться над этим утверждением Кельвина. Согласно одной из версий теории Большого взрыва, называемой теорией расширяющейся Вселенной, полная энергия Вселенной действительно постоянна, но равна при этом нулю! Положительная часть энергии Вселенной, представленная в основном энергией, эквивалентной массе существующих во Вселенной частиц, может быть в точности скомпенсирована отрицательной частью энергии, обусловленной гравитационным потенциалом поля притяжения. Таким образом, суммарная энергия может быть равна нулю, так что кельвиновский творец мог оставить нам довольно пустячное наследство.

[2] Это направление мысли получило впоследствии развитие во взглядах некоторых физиков начала XX в. (Мах, Оствальд), сформулировавших концепцию «энергетизма», которую В. И. Ленин подверг резкой критике в работе «Материализм и эмпириокритицизм». — *Прим. перев.*

третьего начала выглядит не столь надежным, как остальных законов. Мы еще затронем эти вопросы, но значительно позднее.

Итак, пока мы лишь в самых общих чертах описали законы термодинамики, которые станут «вехами», отмечающими границы нашего поля исследования; в дальнейшем займемся ими более основательно. Однако уже при беглом знакомстве нам придется столкнуться с определенной трудностью: термодинамика оказывается дисциплиной, очень тесно связанной с математикой. Клаузиус весьма элегантно облек термодинамику в *функциональную* форму, содержащую набор математических соотношений между результатами наблюдений; однако если опустить их, то окажется, что нет и предмета для обсуждения.

Больцман придал термодинамике не менее красивую *статистическую* форму (ее основное соотношение выгравировано на его надгробии). Однако и в этом случае ее содержание в большой мере также сводится к уравнениям, без которых по существу нет предмета для анализа. Именно этот внутренне присущий термодинамике математический характер часто отпугивает от нее.

Тем не менее предмет термодинамики настолько важен, а следствия второго начала столь фундаментальны и всеобъемлющи, что усилия пробить брешь в ее математических «крепостях» кажутся вполне оправданными. В этой книге мы попытаемся познакомиться с термодинамикой, не прибегая к помощи математики. Это избавит нас от математических «страданий», которые для многих составляют чуть ли не основное удовольствие при знакомстве с этим предметом. Но и при таком, казалось бы, лишь внешнем описании термодинамики нам все же удастся осмыслить ее основные выводы относительно закономерностей, управляющих процессами в физическом мире.

Но в самом ли деле мы коснемся термодинамики только извне, оставаясь своего рода «туристами», так и не постигнувшими глубинных процессов? Правомерен и более оптимистический взгляд (применимый, впрочем, и к другим областям науки): математика существенна лишь для уточнения аргументов, для более тонкого процесса понимания, но отнюдь не является конечной стадией объяснения. Какую бы позицию ни занимал читатель, мы надеемся, что далее в этой книге он сможет найти для себя то, что расширит его представления о мире.

Проявления асимметрии

Внутренняя асимметрия (т. е. однонаправленность процессов), присущая природе, находит свое отражение в истории технического развития человеческой цивилизации. На протяжении тысячелетий превращение запасенной энергии или работы в теплоту было самым обычным делом. Однако широкое овладение обратным процессом — управляемым преобразованием теплоты или запасенной энергии в работу — по-настоящему началось лишь с наступлением промышленной революции. Мы говорим здесь «по-настоящему», поскольку работу люди, безусловно, научились получать много веков назад. Одним из примеров может служить преобразование энергии ветра (по существу одного из видов запасенной солнечной энергии) в движение жерновов мельниц и кораблей. Другой, более косвенный пример, хотя и с тем же конечным результатом, — использование работы, совершаемой животными. Но лишь с началом промышленной революции неожиданное открытие способов использования энергии и преобразования теплоты в работу стало активно воплощаться в жизнь. Отныне при совершении работы человек обрел независимость от животных и избавился от «диктата» природы с ее односторонне направленными процессами.

Первобытные люди научились добывать *теплоту* по мере необходимости и с избытком путем сжигания различных видов топлива. Если не учитывать таких естественных источников энергии, как ветер и домашний скот, то человечеству понадобились тысячелетия, чтобы открыть значительно более сложные способы, посредством которых запасенную в топливе энергию можно превращать в работу (разумеется, мы не говорим о таких косвенных способах преобразования, как использование «топлива» в виде пищи рабам, лошадям

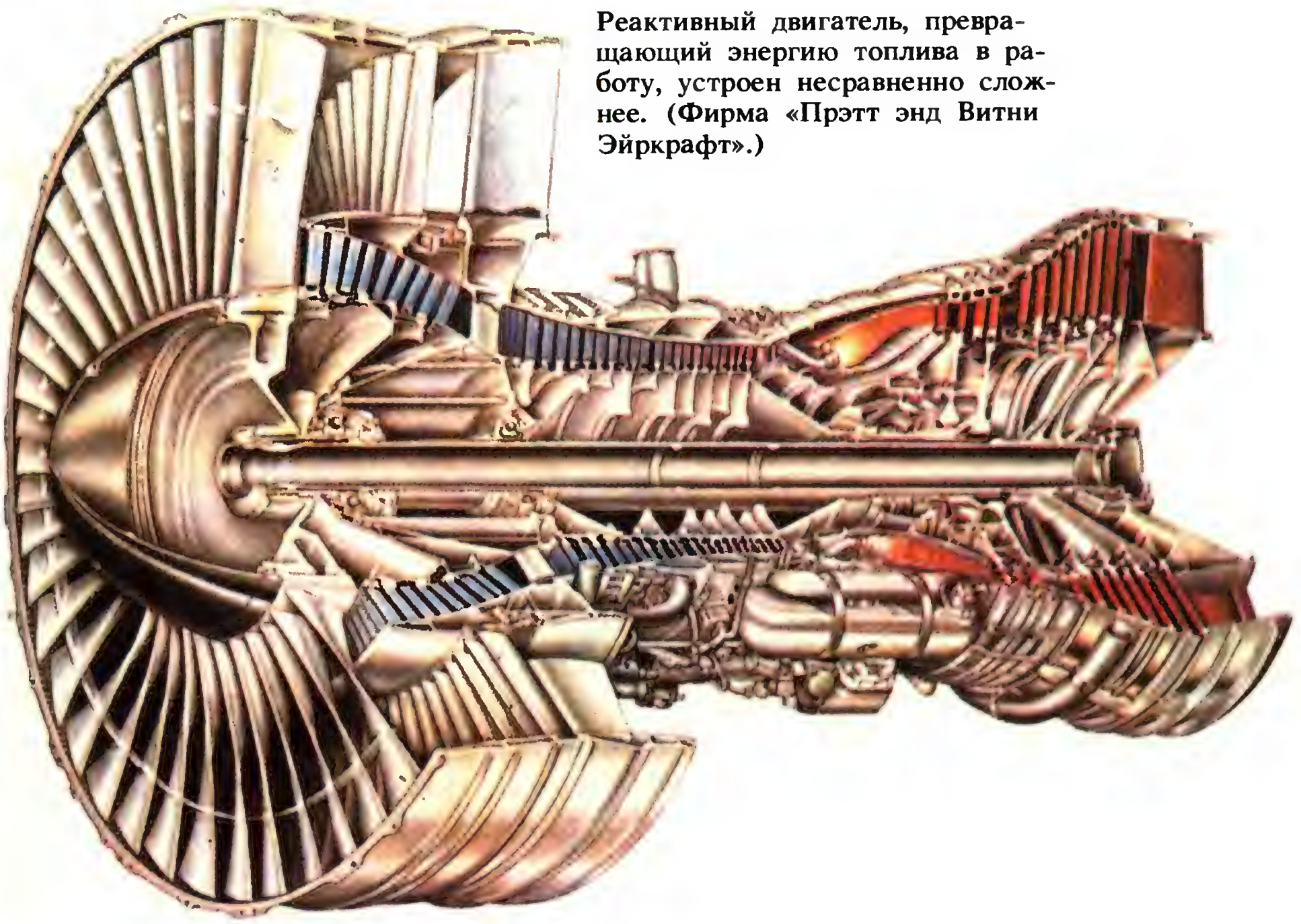
или тягловому скоту). Совершив промышленную революцию, люди обрели возможность получать *работу* в любом требуемом количестве (а иногда и в избытке).

Чтобы сравнить сложность различных способов получения теплоты или работы с использованием одного и того же вида топлива, достаточно посмотреть на оборудование, применяемое в каждом из процессов. Единственное, что требуется для получения *теплоты* из топлива, — это открытый очаг, в котором происходит свободное сгорание топлива: дерева, угля, животных или растительных останков; в результате в большей или меньшей степени возникает избыточная теплота. Для получения *работы* необходимо значительно более сложное устройство. С помощью теплоты, получаемой в примитивных очагах, первобытные люди извлекали из недр Земли химические элементы — так закладывались основы построения материальной базы цивилизации.

Разумеется, первобытные люди не ведали, что в зажженных ими кострах высвобождается энергия, ранее отобранная у Солнца. (Заметим, что многие древние народы поклонялись Солнцу, хотя это, безусловно, чисто случайное совпадение.) На первых порах запросы человеческой цивилизации были скромны, так что их вполне можно было удовлетворить за счет энергии солнечного излучения, запасенной деревьями в процессе их роста. Однако с развитием цивилизации потребности в энергии росли, «законсервированная» солнечная энергия использовалась все более интенсивно, и в качестве основного вида топлива на смену дереву пришел уголь. Но это еще не была техническая революция, поскольку происходящие изменения носили не качественный, а количественный характер: люди вынуждены были углубляться все дальше в прошлое, используя солнечную энергию, накопленную в более отдаленные времена.

Это углубление в прошлое по существу продолжается в наше время: мы стремимся «пожать» посеянный тогда урожай. Мы широко используем, например, огромные запасы нефти — эти частично распавшиеся останки былой подводной жизни (которая, кстати, также существовала за счет Солнца). Однако наши потребности неуклонно растут, и мы углубляемся еще дальше в прошлое, пытаясь собрать «дань» не только с Солнца, но и с других звезд. Так, атомы урана, которые мы сжигаем в современных «очагах» — ядерных реакторах, это не более чем «пепел» давно сгоревших звезд. Эти атомы образовались в период агонии ранних поколений звезд, когда легкие атомы, энергично соударяясь друг с другом, сливались во все более тяжелые. Старые звезды взрывались, высвобождая атомы, которые распространялись затем по всему космическому пространству, попадали в очередное «пекло»,

Открытый очаг (костер) — простейший способ высвобождения энергии, запасенной в топливе. («Х. Армстронг Робертс инк».)



Реактивный двигатель, превращающий энергию топлива в работу, устроен несравненно сложнее. (Фирма «Прэтт энд Витни Эйркрафт».)

вновь участвовали во взрывах и рассеивались, пока наконец не собрались в недрах горы, из которой мы решили их добыть.

Однако в поисках энергии, завещанной нам прошлым, мы заходим все дальше. Мы пытаемся «копаться» сейчас в эпохах, предшествующих не только рождению Земли, но и даже смерти первых поколений звезд — мы роемся в пепле ранней Вселенной!

В первые мгновения рождения Вселенной Большой взрыв потряс до основания пространство-время, и в расширяющемся космосе царил невообразимый беспорядок и хаос; однако в этом величайшем катаклизме возникли лишь простейшие из атомов. Образно говоря, космическая «гора» родила космическую «мышь»: когда хаос миновал, налицо оказался один водород, лишь чуточку «приправленный» гелием. Эти элементы (и по сию пору имеющиеся в избытке по сравнению с другими элементами) и есть «пепел и зола» Большого взрыва. Наши попытки получить управляемую термоядерную реакцию (синтез атомов водорода в атомы гелия) направлены по существу на то, чтобы овладеть энергией, которой обладают эти атомы. Водород — старейшее из ископаемых видов горючего, и когда мы овладеем реакцией термоядерного синтеза, это будет означать, что мы докопались до самого «начала времен».

Итак, возникновение и развитие цивилизации характеризуются тем, что мы разрабатываем удобные и компактные источники энергии, сформировавшиеся во все более далеком прошлом. Однако при этом мы фактически реализуем всего-навсего одно примитивное открытие, а именно возможность высвобождения запасенной энергии в форме теплоты. Поэтому сколь бы ни были сложными новые «очаги», сгорание топлива любого происхождения — органического, звездного или даже рожденного в Большом взрыве — это не более чем поэтапное совершенствование древнего открытия. Подобные совершенствования сами по себе не являются революциями — это лишь качественно более эффективное использование старых как мир процессов.

Истинная революция в технике свершилась тогда, когда человек сумел освоить другой аспект асимметрии природы: преобразование теплоты в работу. Не случись этого, мы, воз-

можно, были бы всегда согреты, но не стали бы мудрее. Этот аспект асимметрии природных процессов позволяет не просто овладеть энергией, запасенной в топливе, но и извлечь из нее *движущую силу,* которая в свою очередь помогает нам воздвигать искусственные сооружения, создавать транспортные средства и даже поддерживать связь на расстоянии. Почему же понадобилось столько времени, чтобы не только обнаружить, но и использовать эту асимметрию?

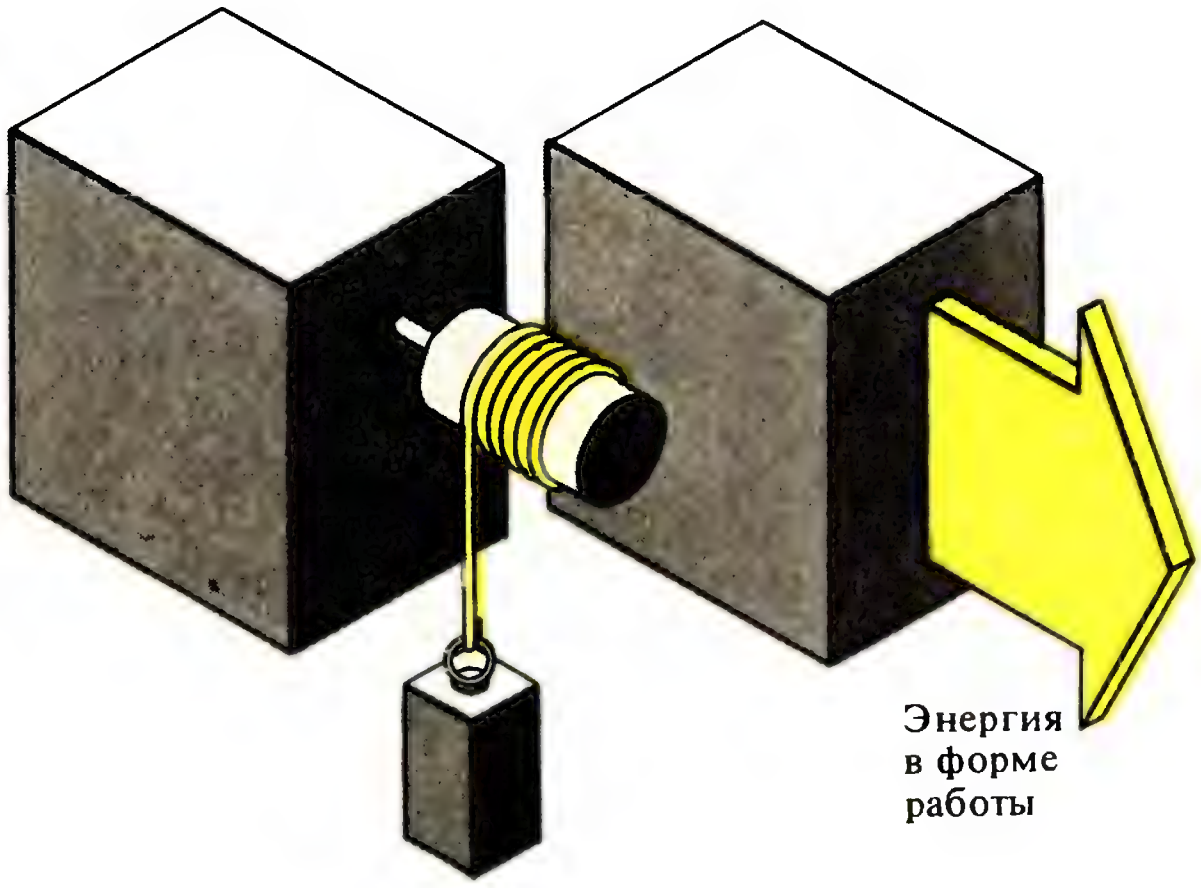
Перед человечеством стояла задача выделить *упорядоченное* движение из *неупорядоченного,* поскольку именно в характере движения состоит отличие работы от теплоты. Теперь нам предстоит глубже проникнуть в природу асимметрии, для чего нужно перейти из эпохи, предшествующей деятельности Карно, в эпоху, когда благодаря усилиям Клаузиуса и Кельвина возникло новое, современное понимание данной проблемы.

Сущность асимметрии

Чтобы установить истинную сущность асимметрии природных явлений, воспользуемся паровой машиной — фактически именно это делал Карно. Затем мы, образно выражаясь, проникнем внутрь этой машины и выясним — уже на уровне атомов, — в чем состоит основа асимметрии физических явлений. Такой подход был предложен в свое время Клаузиусом, а затем развит Больцманом.

Паровая машина или вообще тепловой двигатель — это устройство, преобразующее теплоту в работу. Работа — это процесс, подобный подъему груза. Поэтому воспользуемся следующим определением: *работа — это любой процесс, эквивалентный подъему груза.* Определение теплоты мы пока отложим. Далее, по ходу нашего рассказа, мы дадим более общие определения и в конце изложения придем к самому универсальному и всеохватывающему из них.

Двигатель должен осуществлять преобразование теплоты в работу неопределенно долгое время — скажем, пока работает фабрика или движется корабль. В разовых, однократных процессах преобразования — например, при выбрасывании пушечного ядра за счет сгорания порохового заряда — также производится работа, однако устройства, в которых происходит такое преобразование, не являются двигателями (или машинами) в принятом смысле. Мы называем двигателем устройство, которое работает *циклически* и потому периодически (например, за один или несколько оборотов коленчатого вала) возвращается в начальное положение. В принципе такое устройство может работать сколь угодно долго, потребляя энергию, поставляемую нагревателем, который в свою очередь питается энергией за счет сгорания топлива.

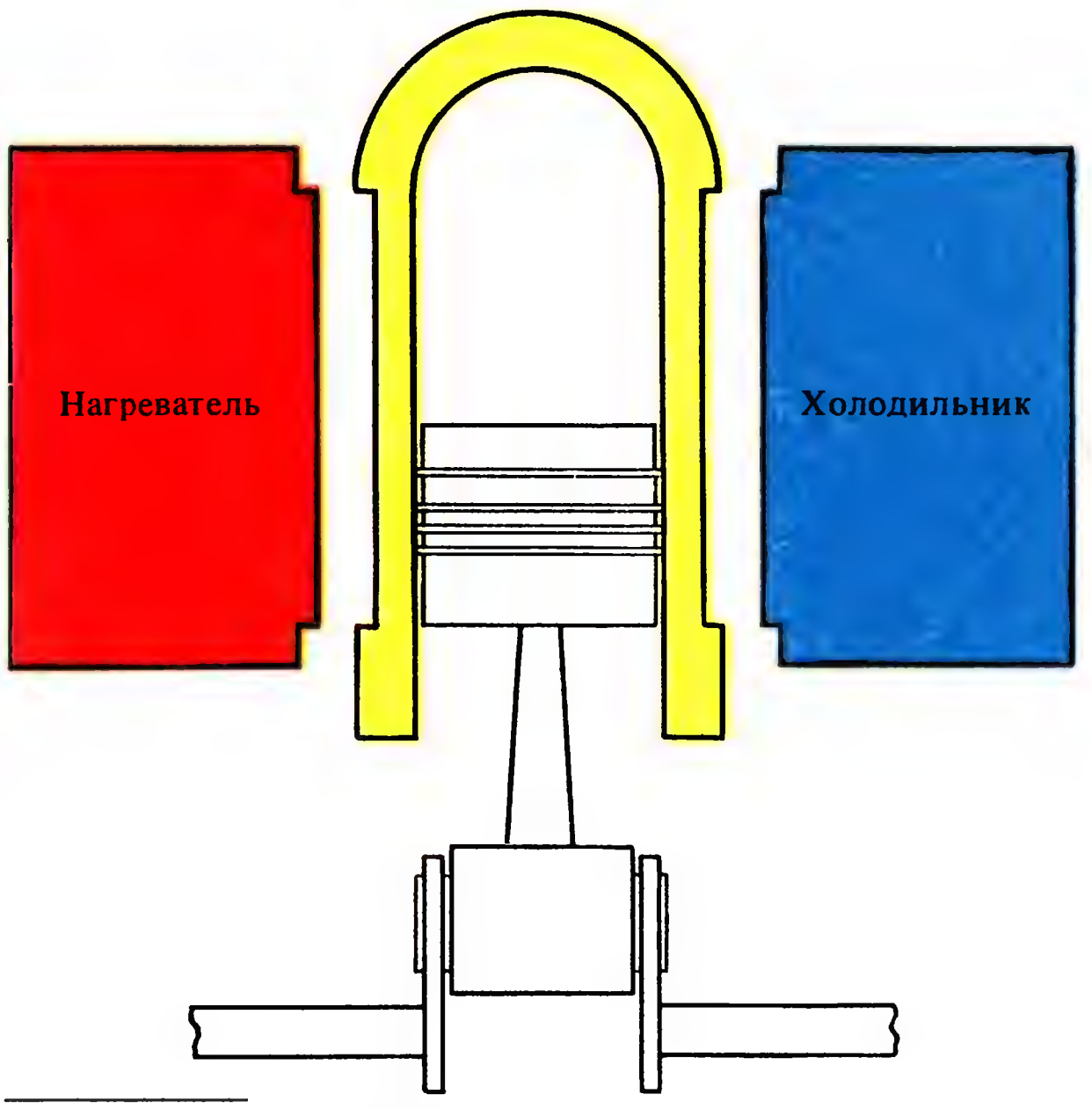


Работа — это способ передачи энергии от системы к окружающей среде, в результате чего в этой среде происходит, например, подъем груза. Если работа совершается *над* системой, то изменения, происходящие в окружающей среде, эквивалентны опусканию груза.

Как сами двигатели, так и осуществляемые ими рабочие циклы могут быть достаточно сложными — это определяется замыслом конструктора. Удобной отправной точкой здесь служит последовательность этапов (тактов), называемая *циклом Карно*. Это абстрактно-идеализированный и очень простой цикл. Тем не менее, как мы увидим далее, его можно усовершенствовать так, чтобы воспроизвести рабочие процессы, происходящие в реальных машинах, например в газовых турбинах и реактивных двигателях; при этом удается выяснить особенности, присущие всем двигателям. Простейший двигатель состоит из цилиндра, заполненного газом и снабженного поршнем. Цилиндр можно приводить в контакт с нагревателем (например, с горячим паром от котла) и с холодильником (скажем, с охлаждающей водой); он может также оставаться полностью изолированным. Заметим, что действие такого двигателя не вполне соответствует действию реальной паровой машины, поскольку в двигателе Карно пар не допускается непосредственно *внутрь* цилиндра.

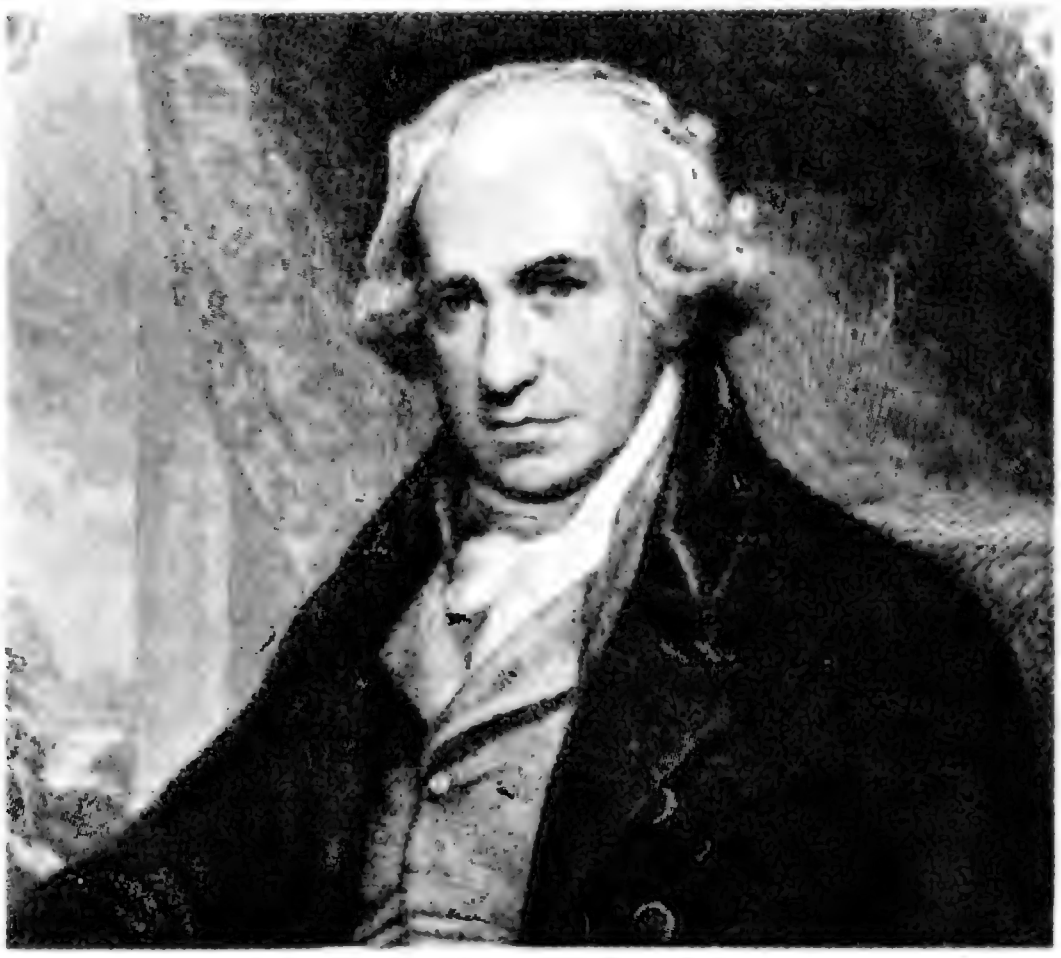
Понять действие двигателя в процессе рабочего цикла можно, проследив за изменениями давления внутри цилиндра. Диаграмма, графически изображающая зависимость давления от объема на каждой стадии цикла, называется *индикаторной диаграммой*[1]. Подобные диаграммы были введены впервые Джеймсом Уаттом, однако хранились им как «секрет фирмы», и лишь французский ученый Эмиль Клапейрон стал использовать их для анализа цикла Карно. Карно многим обязан Клапейрону, так как последний не только уточнил детали цикла Карно, но и дал его полное математическое описание с помощью индикаторных диаграмм. Кроме того, Клапейрон в 1834 г. опубликовал «Мемуар о движущей силе огня» (название почти в точности совпадает с названием работы Карно), благодаря которому работа Карно не была предана забвению и привлекала внимание других ученых, в частности Кельвина.

Чтобы проследить за всеми этапами рабочего цикла двигателя, необходимо познакомиться с некоторыми элементарными свойствами газов. Первое из них состоит в том, что по мере уменьшения объема данного количества газа (что достигается, например, вдвига-



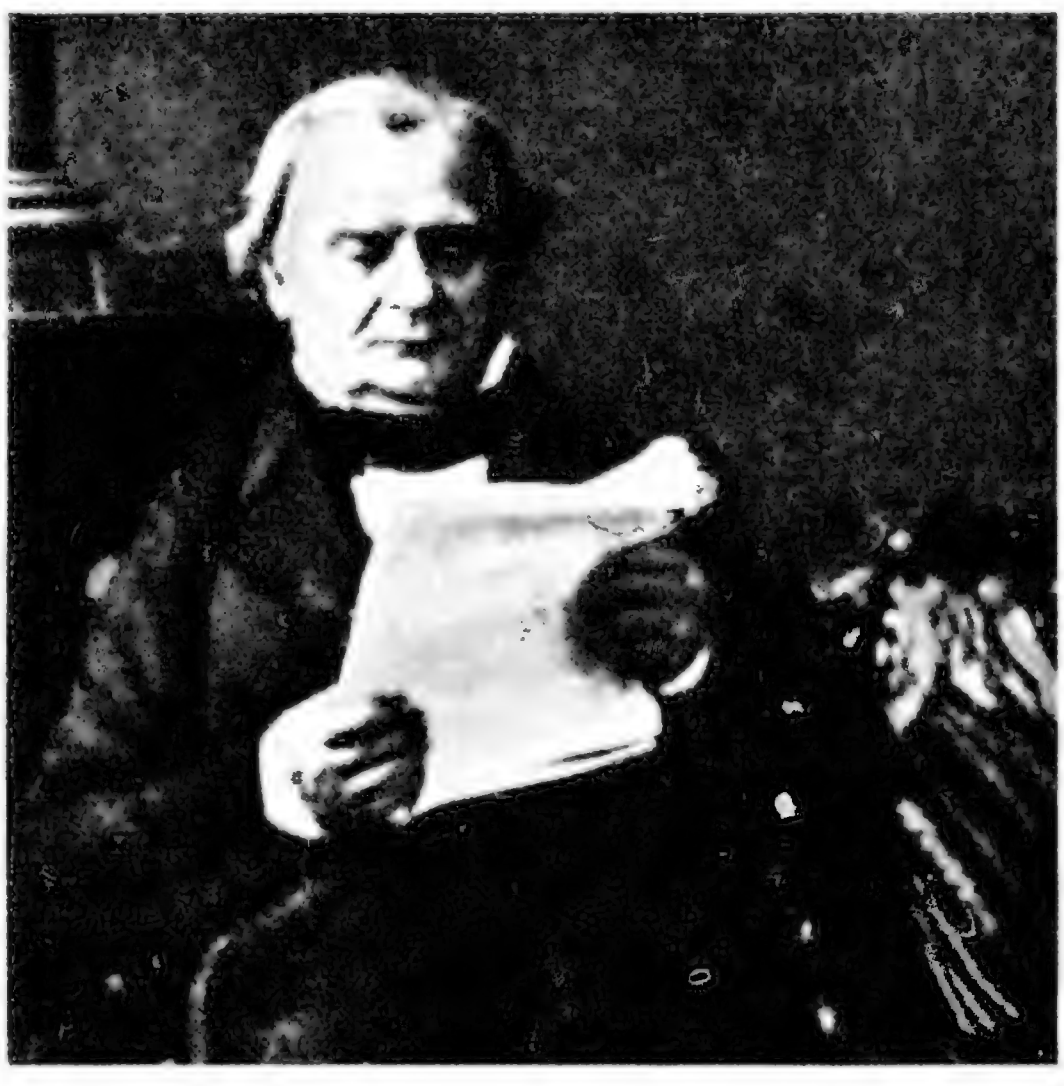
Двигатель Карно состоит из цилиндра, содержащего рабочее тело (газ), и двух тепловых резервуаров — нагревателя и холодильника, с которыми цилиндр может приводиться в тепловой контакт на некоторых этапах цикла (на других этапах эти резервуары могут быть теплоизолированы). Каждый этап цикла проводится *квазистатически* (т. е. бесконечно медленно), причем это осуществляется таким путем, чтобы обеспечить извлечение максимальной работы. При этом, в частности, отсутствуют потери, связанные с турбулентностью, трением и т. п.

[1] В отечественной литературе такую диаграмму принято называть также *рабочей*, или p—V-диаграммой, однако мы сохраним терминологию автора, восходящую к Уатту. — *Прим. перев.*

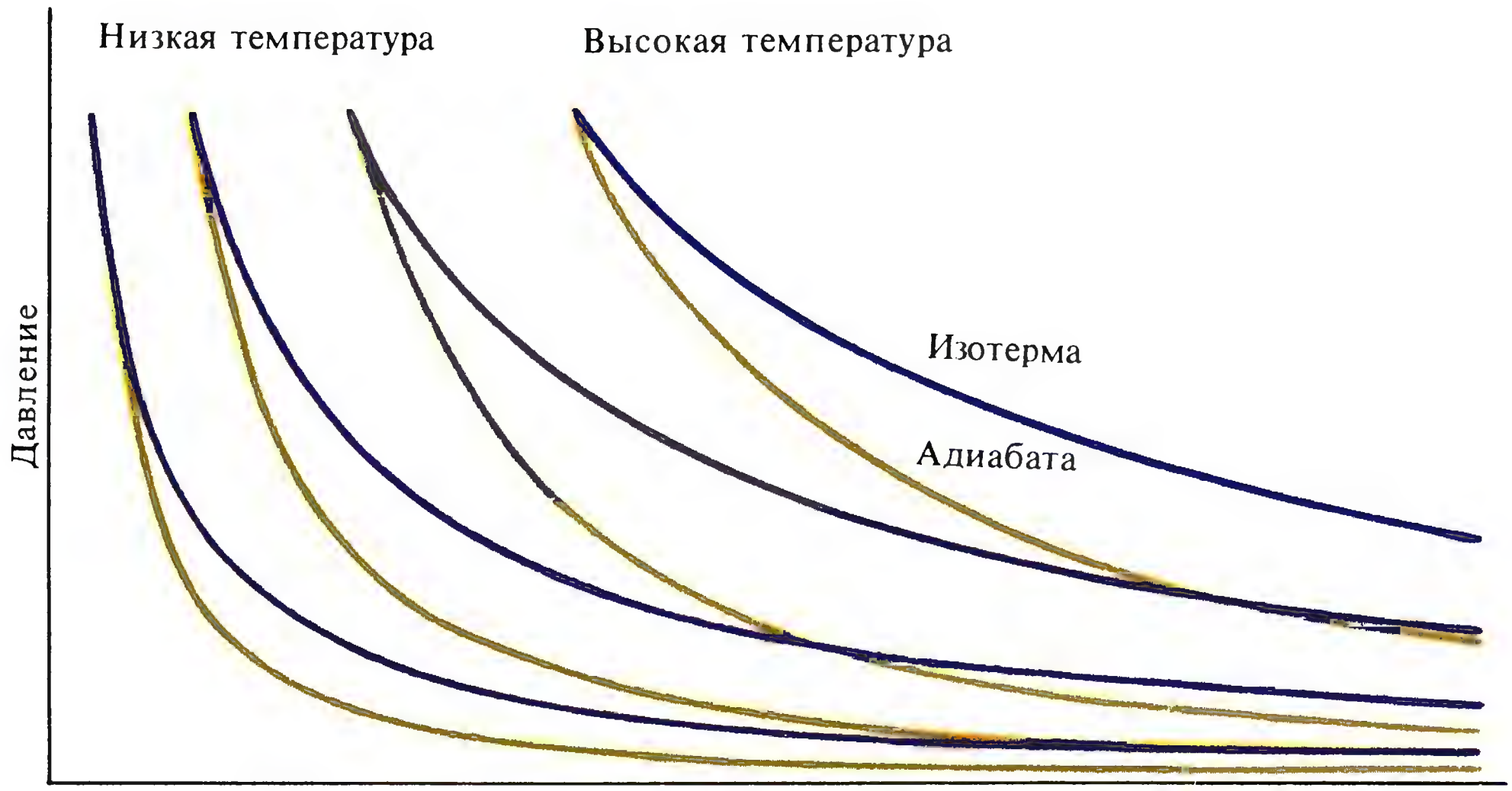


Джеймс Уатт (1736—1819).
(Из коллекции Грейнджера.)

нием поршня в цилиндр) его давление возрастает. Величина прироста давления зависит от условий сжатия. Если при сжатии газ все время находится в контакте с каким-то тепловым резервуаром, или *термостатом* (например, с водяной баней или большим куском железа), то температура газа остается постоянной, а сжатие называется *изотермическим*. При этих условиях рост давления описывается изотермой — одной из кривых, изображенных на рисунке. С математической точки зрения эти кривые являются *гиперболами* $p \sim 1/V$, что было установлено Робертом Бойлем в середине XVII в.; точное выражение для этой зависимости сейчас не имеет значения. Возможна, однако, и противоположная ситуация, т. е. когда газ термически изолирован (скажем, цилиндр обернут в прокладку из теплоизолирующего материала). В таком случае теплота не может быть ни подведена к газу, ни отведена от него — соответствующий процесс сжатия называется *адиабатическим*. Экспериментально установлено, что при адиабатическом сжатии температура газа растет. (Позднее мы выясним причину этого на уровне атомов, а в настоящей главе ограничимся лишь описанием



Эмиль Клапейрон (1799—1864).
(Архив Парижской академии наук.)



Связь между давлением и объемом газа зависит от условий, при которых происходит расширение или сжатие газа. Если температура газа поддерживается постоянной, то эта связь выражается *законом Бойля — Мариотта*, согласно которому давление обратно пропорционально объему (этому закону соответствуют *изотермы* на рисунке). С другой стороны, если газ теплоизолирован, его температура при сжатии повышается (а при расширении падает); соответствующая зависимость давления от объема изображена на рисунке *адиабатами*.

мира видимых явлений, не вдаваясь во внутренние причины, их вызывающие.) Рост температуры газа усиливает и рост давления, обусловленный ограничением объема (поскольку давление увеличивается с температурой); таким образом, давление газа при адиабатическом сжатии возрастает быстрее, чем при изотермическом, что хорошо видно на графике.

При расширении газа описанные процессы изменения давления происходят в обратном направлении. Если расширение происходит изотермически, то давление падает с увеличением объема; при адиабатическом расширении падение давления происходит быстрее, поскольку газ при этом еще и охлаждается. Это также видно из приведенного рисунка, который, таким образом, отражает все важнейшие свойства газа.

На следующем рисунке изображены четыре стадии цикла Карно, а соответствующее изменение давления газа, находящегося в цилиндре, показано на индикаторной диаграмме. На горизонтальной оси диаграммы отмечено положение поршня в цилиндре, однако, поскольку диаметр цилиндра одинаков по всей его высоте, эти значения соответствуют также объему, занимаемому газом; именно в этом смысле мы будем здесь и далее рассматривать точки на горизонтальной оси диаграммы.

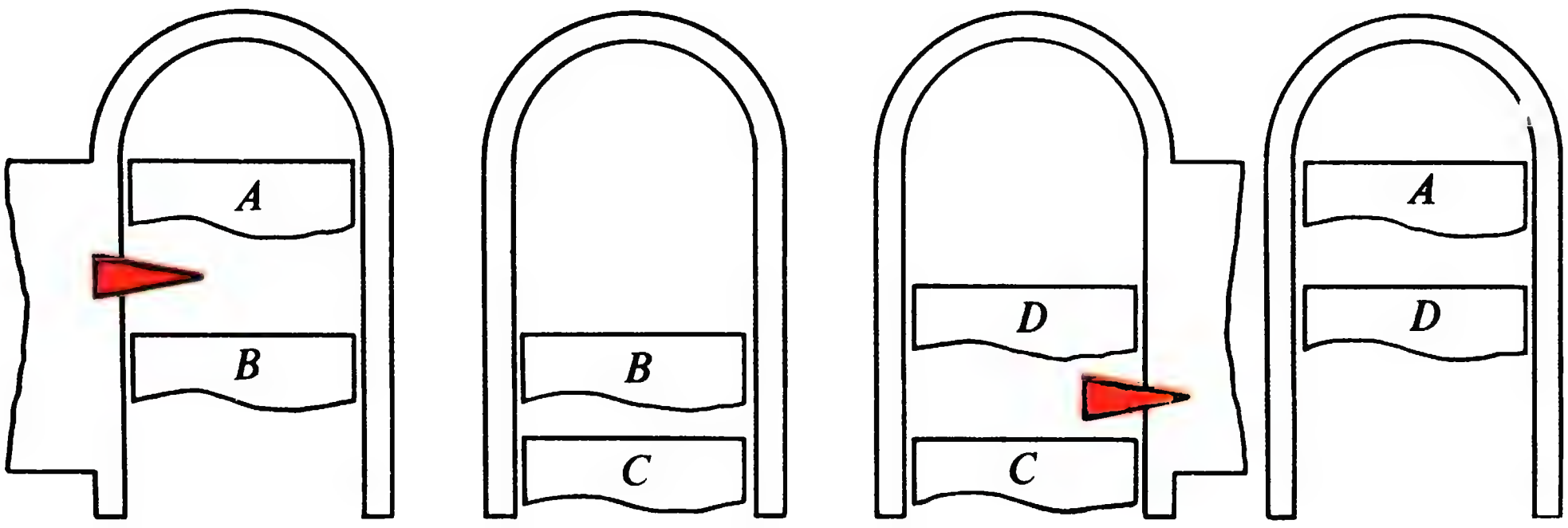
Начальное состояние двигателя изображается точкой *A* и соответствует наличию контакта между нагревателем и цилиндром; следовательно, газ в цилиндре имеет ту же температуру, что и нагреватель. Поршень вдвинут в цилиндр насколько возможно глубоко, и потому объем газа мал. Вследствие малого объема и высокой температуры газа давление его велико.

Первый этап (такт) цикла, в течение которого цилиндр остается в контакте с нагревателем, состоит в расширении газа. Газ, создающий высокое давление, давит на поршень, стремясь вытолкнуть его из цилиндра. В результате поршень перемещается, и коленчатый вал поворачивается: совершается рабочий ход двигателя. Этот этап является изотермиче-

ским (температура в ходе его остается неизменной); при этом, чтобы преодолеть стремление газа к охлаждению по мере расширения, к нему необходимо подводить энергию от нагревателя. Поэтому данный этап работы двигателя является не только рабочим — он характеризуется также процессом поглощения газом теплоты, отобранной у нагревателя.

Конструктор мог бы построить двигатель таким образом, чтобы коленчатый вал при этом продолжал вращаться, что вернуло бы поршень в первоначальное положение. Если при этом сжатие вновь будет происходить изотермически, газ также вернется в исходное состояние. В результате такого процесса, безусловно, окажется выполненным один из критериев: цикл действительно будет замкнутым, газ вернется в начальное состояние, а двигатель будет готов продолжать свое действие. Описанный цикл можно в шутку назвать *циклом Эткинса;* он совершенно бесполезен, поскольку для возвращения поршня в исходное положение необходимо затратить в точности такую же работу, которая была получена от двигателя в процессе рабочего хода. Очевидно, эту работу придется совершить «потребителю» работы, который таким образом будет обманут в своих надеждах получить от двигателя полезную работу. Описанный цикл изображен на другой индикаторной диаграмме; вращающийся коленчатый вал постоянно переводит газ из состояния *A* в состояние *B* и обратно (что само по себе очень хорошо), однако работа, полученная от двигателя на первом этапе, отбирается им обратно на втором (что уже значительно хуже). Заметим, кстати, что площадь, заключенная между двумя линиями, изображающими бесполезный «цикл Эткинса», равна нулю. Это частный случай общего результата элементарной термодинамики, который состоит в том, что суммарная работа, произведенная в полном замкнутом цикле, численно равна площади, ограниченной его индикаторной диаграммой[1]. В данном случае мы имеем нулевую площадь, ограниченную двумя совпадающими линиями, так что суммарная работа равна нулю.

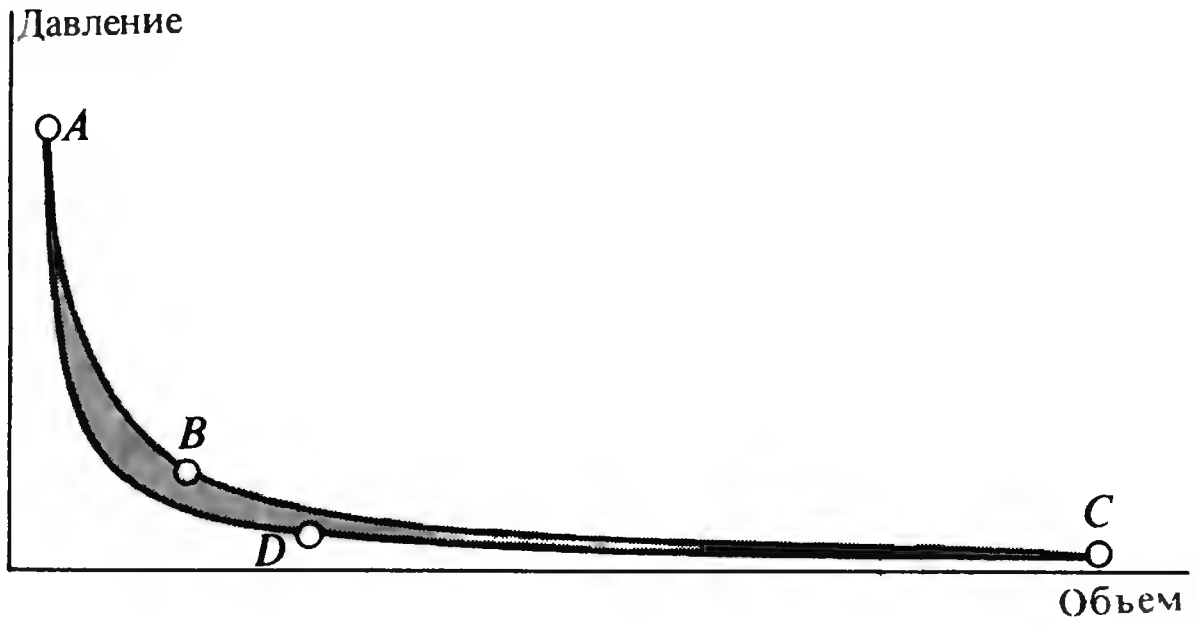
Чтобы цикл стал полезным, необходимо сделать так, чтобы не вся работа, полученная в рабочем ходе, терялась при возвращении газа к начальным значениям давления, температуры и объема. Нужно найти способ понизить давление газа внутри цилиндра так, чтобы на стадии сжатия требовалась меньшая работа по обратному вдвиганию поршня, чем на



Цикл Карно состоит из четырех этапов: *AB* — изотермическое расширение; *BC* — адиабатическое расширение (на этих двух этапах совершается работа); *CD* — изотермическое сжатие; *DA* — адиабатическое сжатие (на этих двух этапах работа потребляется извне). Все этапы цикла проводятся квазистатически.

---

[1] Следует добавить, что работа как алгебраическая (имеющая знак) величина будет положительной (т. е. она совершается самим газом), если цикл проходится по часовой стрелке, и отрицательной (т. е. она совершается внешними силами над газом), если цикл проходится против часовой стрелки. — *Прим. перев.*



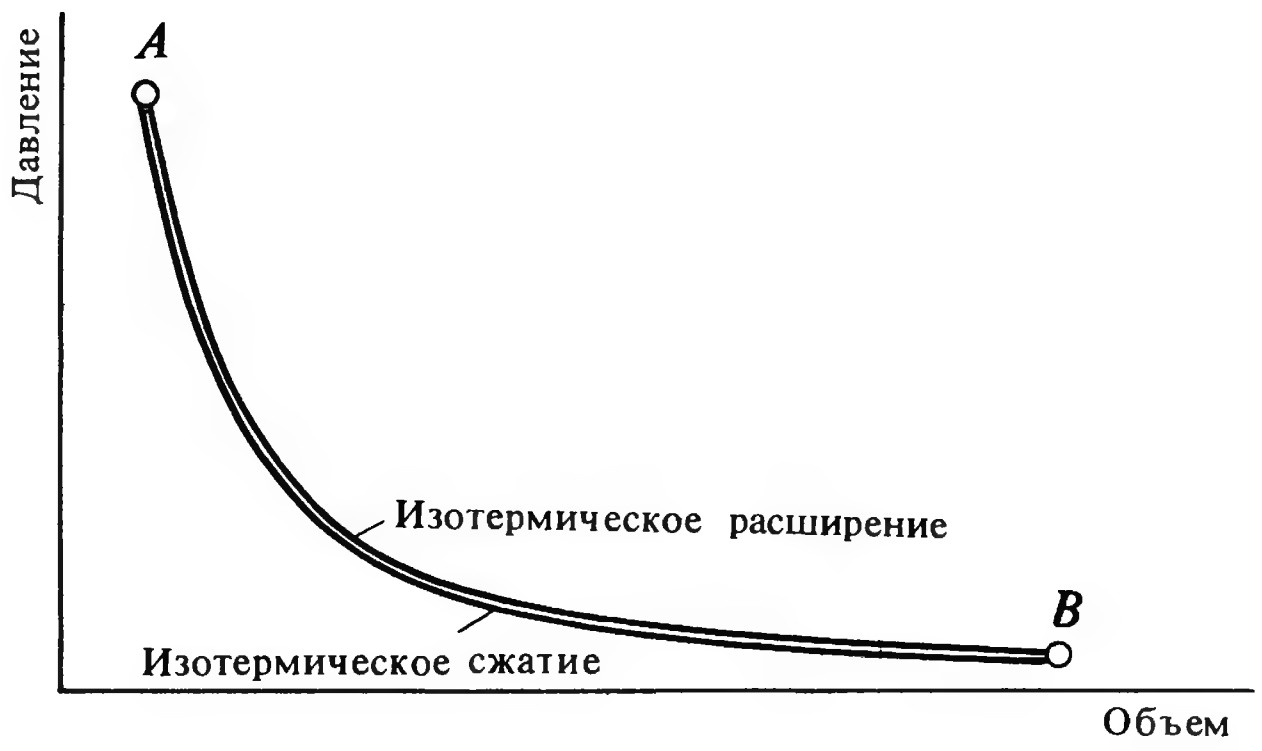
Индикаторная диаграмма цикла Карно. *AB* и *CD* — изотермы, *BC* и *DA* — адиабаты (см. рис. на с. 27). Работа, произведенная газом за цикл, пропорциональна заштрихованной площади.

стадии расширения. Один из способов понизить давление газа состоит в понижении его температуры, т. е. охлаждении газа. Этого можно добиться, включив в цикл стадию адиабатического расширения (как показано выше, в ходе него температура действительно понижается).

Поэтому существенным этапом для цикла Карно является «размыкание» теплового контакта с нагревателем, прежде чем поршень окажется полностью выдвинутым (например, в точке *B* на рис. с. 28 , 29). Коленчатый вал продолжает поворачиваться, а газ — расширяться. Однако теперь это расширение происходит адиабатически, так что при этом падают как давление, так и температура газа, и он приходит в состояние, соответствующее точке *C*. Стадия расширения от *B* к *C* также является рабочим ходом, однако теперь используется энергия, запасенная в самом газе, поскольку он уже не может пополнять ее за счет нагревателя.

Далее следует начинать возврат газа к исходному состоянию. Первый шаг к этому состоит во вдвигании поршня обратно в цилиндр и уменьшении объема газа до первоначального значения. На этом этапе (от точки *C* к *D*) необходимо совершить работу, для чего следует вновь привести газ в тепловой контакт (но на этот раз с холодильником), чтобы насколько возможно понизить давление (а следовательно, и уменьшить работу по сжатию газа). По мере вдвигания поршня газ нагревается, однако благодаря тепловому контакту с холодильником температура газа поддерживается низкой, так как избыточная энергия переходит от газа к холодильнику.

В результате сжатия мы попадем в точку *D*. Теперь объем газа стал почти таким же, как и в начальном состоянии, однако температура газа понизилась. Поэтому, прежде чем коленчатый вал завершит полный оборот, нарушим тепловой контакт цилиндра с холодильником и дадим возможность температуре газа возрасти за счет работы, совершаемой над



Индикаторная диаграмма цикла Эткинса. Оба этапа (расширение и сжатие) цикла изотермические и осуществляются при одной и той же температуре. Такой цикл бесполезен, поскольку в результате его не производится никакой работы.

ним в процессе адиабатического сжатия. Если момент прерывания теплового контакта выбран правильно, то заключительный этап вдвигания поршня не только сжимает газ до его первоначального объема, но и нагревает его вновь до исходной температуры. Таким образом, мы приходим к полностью замкнутому циклу[1].

Важно, что нам удалось не только замкнуть цикл, возвратив двигатель в исходное состояние готовым к совершению следующего цикла, но и совершить при этом определенную положительную работу. Мы поставили цель — получить в течение рабочего хода больше работы, чем вновь затратить на этапах возврата газа в исходное состояние. Этой цели мы достигли, совершив работу по сжатию при меньших значениях давления. Это отражено на индикаторной диаграмме цикла Карно: теперь она ограничивает площадь, отличную от нуля, а следовательно, отлична от нуля и работа, совершаемая двигателем.

Обратим далее внимание на исключительно важное обстоятельство во всем анализе цикла Карно, а именно на важную роль холодильника. В отсутствие холодильника мы осуществили примитивный и бесполезный «цикл Эткинса» — последовательность процессов, хотя и циклическую, но не приводящую к получению работы. Когда же мы обеспечили возможность передачи части энергии газа холодильнику, нижняя граница индикаторной диаграммы отделилась от верхней, так что площадь, охватываемая циклом, стала отличной от нуля. Последовательность процессов осталась циклической, однако теперь она стала еще и *полезной* с точки зрения совершения работы. Очевидно, нам приходится «платить» за полезную работу, полученную путем отбора теплоты от нагревателя, и цена этого состоит как раз в том, что частью этой теплоты необходимо пожертвовать, отдав ее холодильнику. По существу в этом и состоит идея Карно, уподобившего тепловую машину фабрике по производству энергии (хотя мы полностью отвергли представление Карно как о самом теплороде, так и его сохранении). В двигателе *энергия* переходит от нагревателя к холодильнику и при этом сохраняется; однако, поскольку мы сами вызываем этот переход, нам удается получить на выходе *часть* энергии в виде работы, так что не вся энергия отдается холодильнику. Наличие холодильника весьма существенно, поскольку лишь при этом условии становится возможным создать поток энергии от нагревателя к холодильнику и «по пути» отвести часть ее в виде работы.

Попытаемся теперь обобщить наши результаты. Цикл Карно — это лишь один из возможных способов получения работы с помощью теплоты. Однако любой человек, имеющий дело с двигателями, знает по опыту, что, как и в цикле Карно, *в каждом двигателе должен быть свой холодильник,* причем на определенной стадии цикла этому холодильнику необходимо отдавать часть энергии. В этом, казалось бы, столь простом экспериментальном наблюдении по существу и состоит второе начало термодинамики.

Итак, мы вводим второе начало в наши рассуждения, и делаем это для того, чтобы подчеркнуть своеобразный характер термодинамики как науки. Все, что на первый взгляд утверждает этот закон, сводится к невозможности полного преобразования теплоты в работу в циклически действующем двигателе: часть теплоты неизбежно придется отдать холодильнику. Иными словами, существует, по-видимому, своего рода фундаментальный «налог»: природа признает эквивалентность теплоты и работы, но требует с нас «контрибуции» всякий раз, когда теплота преобразуется в работу.

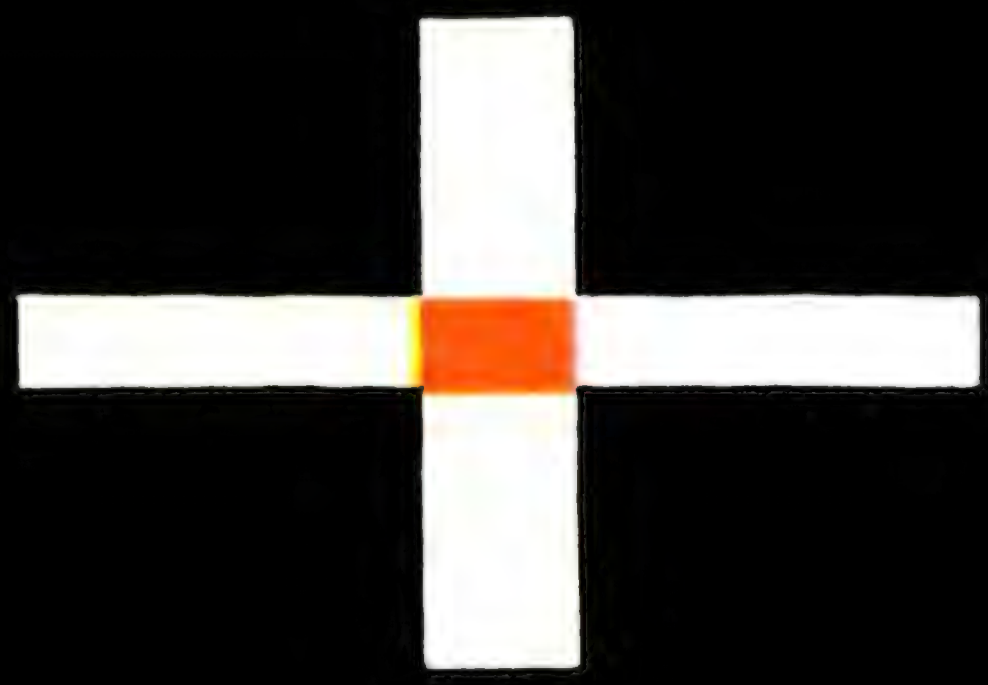
Подчеркнем существенную асимметрию: природа не облагает «налогом» преобразование работы в теплоту; например, за счет трения мы можем полностью разбазарить с таким трудом полученную работу (в буквальном смысле слова «протереть» ее). Однако с теплотой так поступить мы уже не сможем: в отличие от работы она облагается «налогом»[2].

---

[1] Цикл Карно можно исследовать с помощью первой из программ для ЭВМ, приведенных в приложении 3. Под циклом Карно вообще понимается любой цикл, состоящий из двух изотермических и двух адиабатических этапов.

[2] Здесь уместно заметить, что существуют особые физические системы (о них речь идет в гл. 7), для которых имеет место *обратная* «неравноправность» работы и теплоты. — *Прим. перев.*

Итак, начинает выявляться определенная закономерность: прыгающие мячи рано или поздно останавливаются; горячие объекты остывают; нами установлена асимметрия между теплотой и работой. Область применимости второго начала термодинамики выходит теперь далеко за пределы паровой машины. Этот закон должен отныне во всеуслышание заявить о себе. В конце книги мы убедимся в том, что его действие (в определенном смысле. — *Перев.*) распространяется даже на явление жизни.



ПРИЗНАК ИЗМЕНЕНИЯ

2

Попытаемся теперь более точно объяснить, что же понимается под выражением «разложение, или деградация, энергии». Как мы убедились в предыдущей главе, последователи Карно уже могли провести грань между правилом, определяющим количество энергии при ее преобразованиях, и правилом, определяющим направление этих преобразований. Место теплоты, как неизменно сохраняющейся субстанции, заняла отныне энергия; теплота и работа, до той поры воспринимаемые как эквивалентные понятия, обнаружили свою асимметрию. Однако подобные суждения весьма неполны и недостаточно точны. Уточнив их смысл, мы получим возможность установить границы применимости сказанного. Сделаем это в два этапа. Сначала мы кратко уточним понятия теплоты и работы, которые до сих пор считались «вполне очевидными». Затем, воспользовавшись уточненными понятиями, приступим к нашей основной задаче — получению более строгой формулировки второго начала термодинамики. Это откроет перед нами новые возможности, но, как это часто бывает, они также оказываются ограниченными. Мы обнаружим в дальнейшем, что область явлений, где действует второе начало термодинамики, охватывает все, что связано с разложением, деградацией и распадом. Мы увидим также, какие поистине удивительные явления происходят, когда порядок уступает место хаосу.

Природа теплоты и работы

Основным предметом обсуждения в этой и ряде последующих глав станут понятия теплоты и работы. Можно, пожалуй, сказать, что наиболее важный итог развития термодинамики в прошлом столетии состоит в том, что мы смогли лучше понять природу теплоты и работы, а именно: было открыто, что эти наименования относятся не к *предметам*, а к *средствам* или *способам*. Согласно точке зрения, господствовавшей первоначально в XIX в., теплота рассматривалась как некий предмет, невесомый флюид, называемый теплородом. Ныне точно известно, что никакого материального объекта, называемого теплотой, вообще не существует. Мы не можем заключить теплоту в сосуд или «перелить» ее из одного куска металла в другой. То же справедливо и в отношении работы: она также не является «предметом», ее нельзя запасти или перелить.

Оба термина — теплота и работа — характеризуют способы передачи энергии. Сообщить какому-то телу количество теплоты, т. е. *нагреть* его, означает передать ему энергию строго определенным образом (используя разность температур между более и менее нагретыми телами). *Охладить* объект — это значит произвести действие, обратное нагреванию, т. е. отвести от него энергию, используя разность температур между охлаждаемым и более холодным телами. Особенно важно осознать и запомнить, что *теплота — это отнюдь не одна из форм энергии, а название одного из способов передачи энергии*[1].

Подобное относится и к работе. Работа — это то, что мы совершаем, когда нам необходимо тем или иным способом изменить энергию объекта, не используя при этом разность температур. Так, при подъеме груза с пола или при въезде грузовика на вершину холма

---

[1] Энергия, связанная с *внутренними* движениями частиц, составляющих термодинамическую систему (иногда ошибочно называемая тепловой энергией, или теплотой), носит название *внутренней* энергии; она зависит от внешних параметров и температуры системы. — *Прим. перев.*

совершается работа; подобно теплоте, *работа не является формой энергии — это лишь название другого способа передачи энергии*[1].

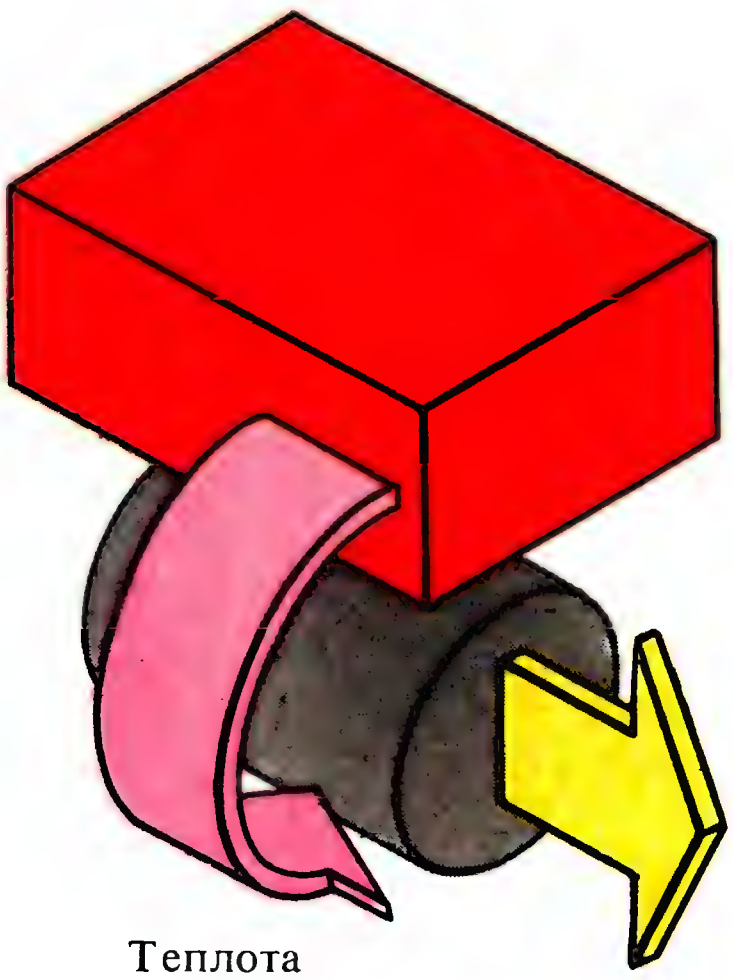
Однако достигнутое в этой главе более точное понимание сущности теплоты и работы мы часто будем использовать неформально. В гл. 1 нам встречались высказывания типа «теплота преобразуется в работу». Если стремиться к абсолютной точности, то следовало бы сказать, что энергия была получена от источника путем нагревания, а затем передана посредством совершения работы. Однако подобные точность и строгость высказывания существенно запутали бы его истинный смысл. Поэтому в дальнейшем, говоря о теплоте и работе, мы будем употреблять более привычные и естественные выражения типа «поток теплоты в систему» и т. д. (разумеется, при этом негласно подразумевается, что нам понятен точный смысл происходящего в системе).

Зарождение изменений

Уточним формулировку второго начала термодинамики, что позволит нам превратить его в действенный инструмент. Пока что он проник в наши рассуждения лишь как малосущественный комментарий к одному не слишком интересному опыту с тепловыми машинами. Как мы видели, чтобы преобразовать теплоту в работу, необходимо наличие холодильника. Если изложить этот опытный факт более строго, то мы придем ко второму началу термодинамики в *формулировке Кельвина:*

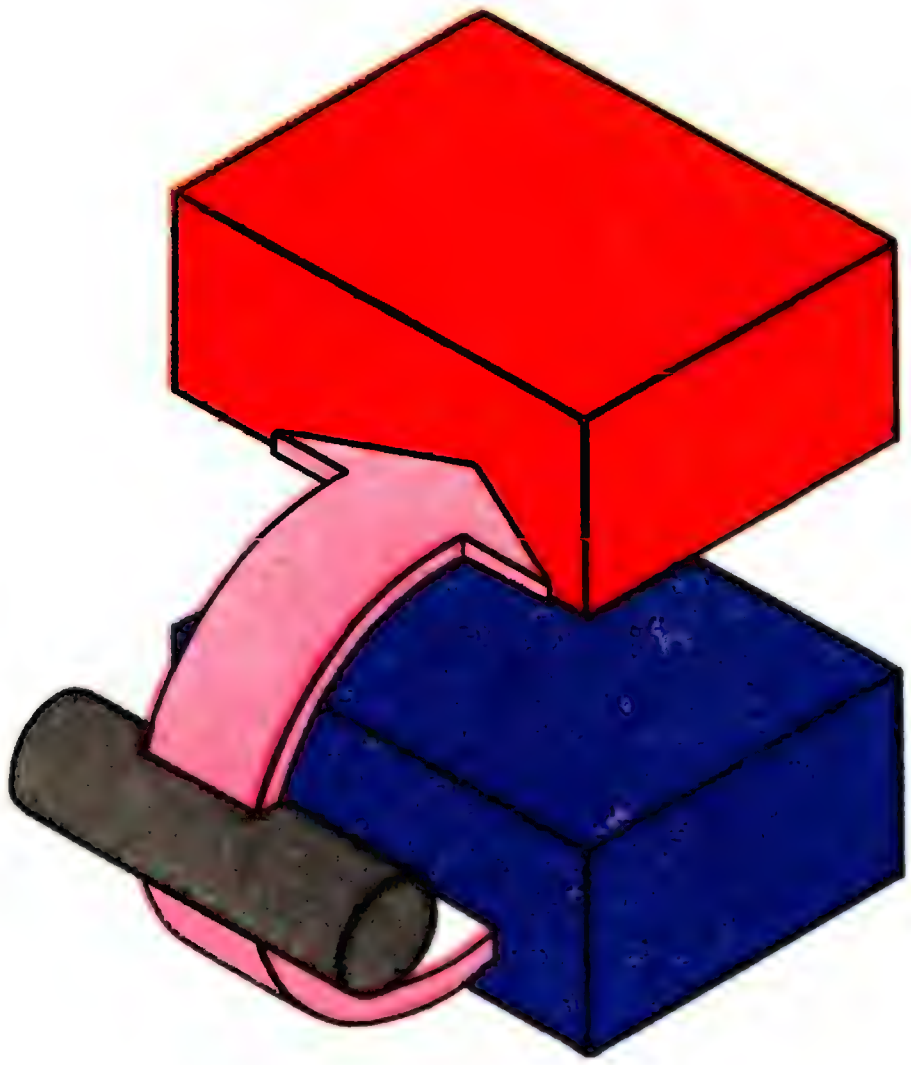
> Невозможен процесс, единственный результат которого состоял бы в поглощении теплоты от нагревателя и *полного преобразования* этой теплоты в работу.

Наиболее важный момент этого утверждения состоит в констатации асимметрии природы, о которой мы уже упоминали. Иначе говоря, утверждается, что *невозможно полностью преобразовать теплоту в работу*, однако ничего не говорится о полном преобразовании работы в теплоту. Действительно, насколько нам известно, никаких ограничений на



Второе начало термодинамики в формулировке Кельвина отрицает возможность полного преобразования данного количества теплоты в работу без каких-либо других изменений в окружающей среде.

[1] Следует подчеркнуть, что *других* способов передачи энергии при взаимодействии термодинамической системы с окружающей средой, кроме работы и теплоты, вообще не существует. При этом в первом случае внешние параметры системы (объем, напряженности полей) изменяются, а во втором — нет (теплообмен может происходить как в форме теплопроводности или конвекции при непосредственном контакте, так и в наиболее универсальной форме теплового излучения). — *Прим. перев.*



Второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса отрицает возможность самопроизвольного перехода теплоты от менее нагретого (холодного) тела к более нагретому (горячему) телу.

обратный процесс не существует: работу можно полностью преобразовать в теплоту без каких-либо иных наблюдаемых изменений. Например, при торможении автомобиля за счет трения может «рассеяться» вся работа, совершаемая двигателем. Подобным образом может быть *полностью* рассеяна вся энергия, которую вырабатывает двигатель, сообщая ее окружающим телам. Именно здесь мы встречаемся с фундаментальной асимметрией природы: работа и теплота, будучи эквивалентными в качестве возможных способов передачи энергии, все же *не вполне* эквивалентны с точки зрения их взаимных переходов друг в друга. Далее мы увидим, что в мире реальных процессов неизменно проявляется асимметрия, выраженная вторым началом термодинамики.

Формулировку Кельвина не следует трактовать слишком широко. В ней отрицается лишь возможность процессов, в которых теплота, отбираемая от нагревателя, полностью переходит в работу, так что при этом не происходит никаких других изменений во Вселенной. Однако формулировка Кельвина не отрицает возможности полного перехода теплоты в работу, если при этом допустимы и другие изменения. Например, пушки могут стрелять ядрами благодаря тому, что теплота, создаваемая при сгорании заряда, полностью преобразуется в работу по выбрасыванию ядра. Однако процесс выстрела из пушки является в полном смысле слова разовым, и состояние всей системы до и после выстрела, т. е. в результате перехода теплоты в работу, совершенно различны. В частности, объем газа, выталкивающего ядро из пушки, остается большим — газ не испытывает сжатия в исходное состояние; иными словами, процесс пушечного выстрела не является циклическим.

Одно из замечательных свойств термодинамики состоит в том, что в ней высказывания, на первый взгляд совершенно не связанные между собой, оказываются иногда эквивалентными. Именно таким путем, как правило, познается какой-либо новый круг явлений: мы, подобно мыши, понемногу «откусываем» от огромного пирога и начинаем «переваривать» его. Но, как известно, аппетит приходит во время еды, а стремление к познанию безгранично.

В качестве примера процесса «переваривания» и поглощения, который в конце концов позволяет оторвать второе начало термодинамики от «породившей» его паровой машины, приведем альтернативную формулировку этого закона, данную Клаузиусом.

Невозможен процесс, *единственный результат* которого состоял бы в переходе энергии от более холодного тела к более горячему.

Заметим прежде всего, что утверждение Клаузиуса само по себе является итогом длительной практической деятельности человека: насколько известно, еще никогда не удавалось наблюдать спонтанный (т. е. без какого-либо воздействия извне) переход энергии от холодного тела к горячему. Законы термодинамики, разумеется, игнорируют появляющиеся время от времени рассказы «очевидцев» о всякого рода миражах. Проверенная на опыте предсказательная способность этих законов служит дополнительным доказательством абсурдности таких сообщений. Как известно, для технического осуществления процесса охлаждения или кондиционирования воздуха необходимы весьма сложные установки, приводимые в действие с помощью электроэнергии. Это служит ярким подтверждением справедливости второго начала термодинамики в формулировке Клаузиуса, а именно: несмотря на то что теплота самопроизвольно не переходит к более горячему телу, можно намеренно *вызвать* этот переход в «противоестественном» направлении, если допустить возможность тех или иных изменений где-либо еще во Вселенной. Так, холодильник работает за счет того, что где-то сгорает уголь, падает поток воды или происходит деление ядра. Второе начало термодинамики как раз и определяет, что следует считать *противоестественным* процессом, однако не запрещает нам осуществлять его посредством проведения где-либо в другом месте вполне естественного процесса.

Формулировка Клаузиуса, подобно формулировке Кельвина, также устанавливает фундаментальную асимметрию природы, однако, как видно, асимметрию совершенно иного типа. В формулировке Кельвина говорится об асимметрии между работой и теплотой, тогда как в формулировке Клаузиуса вообще нет явного упоминания о работе. Асимметрия, которую устанавливает второе начало в формулировке Клаузиуса, — это асимметрия между возможными направлениями естественных процессов: при наличии перепада температур энергия может самопроизвольно переходить лишь «сверху вниз», т. е. от тела с более высокой температурой к телу с более низкой, но не наоборот. Эти асимметрии-близнецы есть тот инструмент, который поможет нам описать происходящие в природе естественные процессы.

Очевидно, однако, что не может существовать двух вторых начал термодинамики; поэтому, если обе эти асимметрии-близнецы правомерны, они должны быть выражением *единого* закона, или по крайней мере более общей его формулировки, чем каждая из формулировок Кельвина или Клаузиуса по отдельности. По существу, несмотря на внешнее различие, обе эти формулировки логически эквивалентны: существует лишь одно второе начало термодинамики, и оно может быть выражено любой из двух формулировок[1]. Соответственно из двух близнецов-асимметрий уцелеет лишь один — он-то и станет основой для термодинамики.

Чтобы наглядно показать эквивалентность приведенных формулировок, проведем логическое рассуждение, демонстрирующее, что из формулировки Кельвина с неизбежностью вытекает формулировка Клаузиуса и наоборот. Воспользуемся для этого приемом «доказательства от противного», к которому часто прибегают хитроумные логики, и сделаем нечто прямо противоположное сказанному выше. Точнее говоря, покажем, что если бы нам удалось опровергнуть второе начало термодинамики в формулировке Кельвина, то это обязательно привело бы к его несправедливости в формулировке Клаузиуса (и соответственно наоборот). Если опровержение одной из формулировок с неизбежностью влечет за собой опровержение другой, то это значит, что обе формулировки эквивалентны.

Пригласим себе в помощники семейство Роугов[2] — Джека и Джил; Джек поставляет в продажу устройства типа «анти-Кельвин», а Джил — соответственно «анти-Клаузиус». Познакомимся сначала с продукцией Джека.

Джек утверждает, что его устройство опровергает вывод, сделанный Кельвином, и что

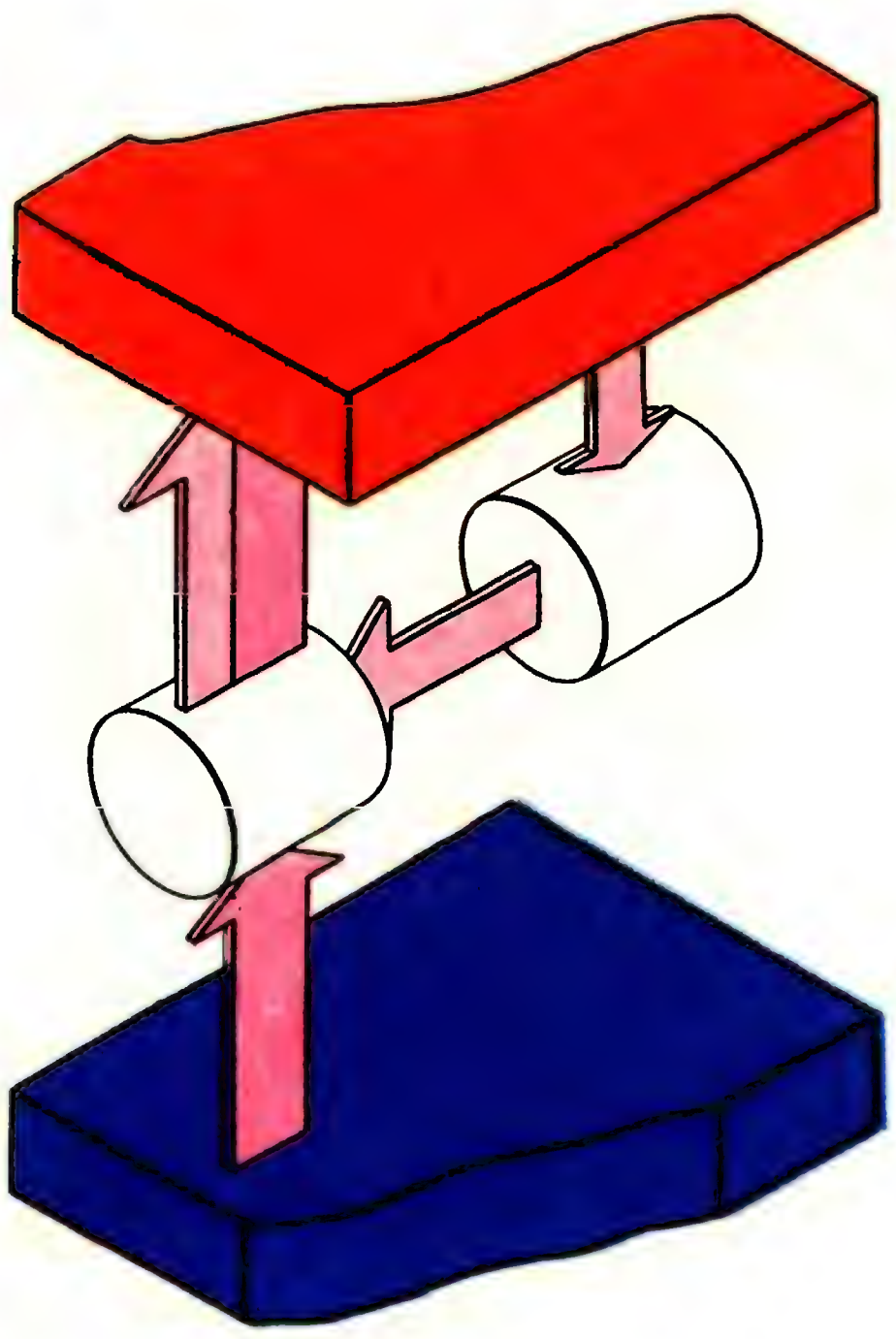
---

[1] Фактически число известных формулировок второго начала больше двух (например, имеется формулировка о невозможности так называемого вечного двигателя второго рода и т. д.), однако все они вполне эквивалентны. — *Прим. перев.*

[2] Здесь непереводимая игра слов (англ. *rogue* — мошенник, жулик). — *Прим. перев.*

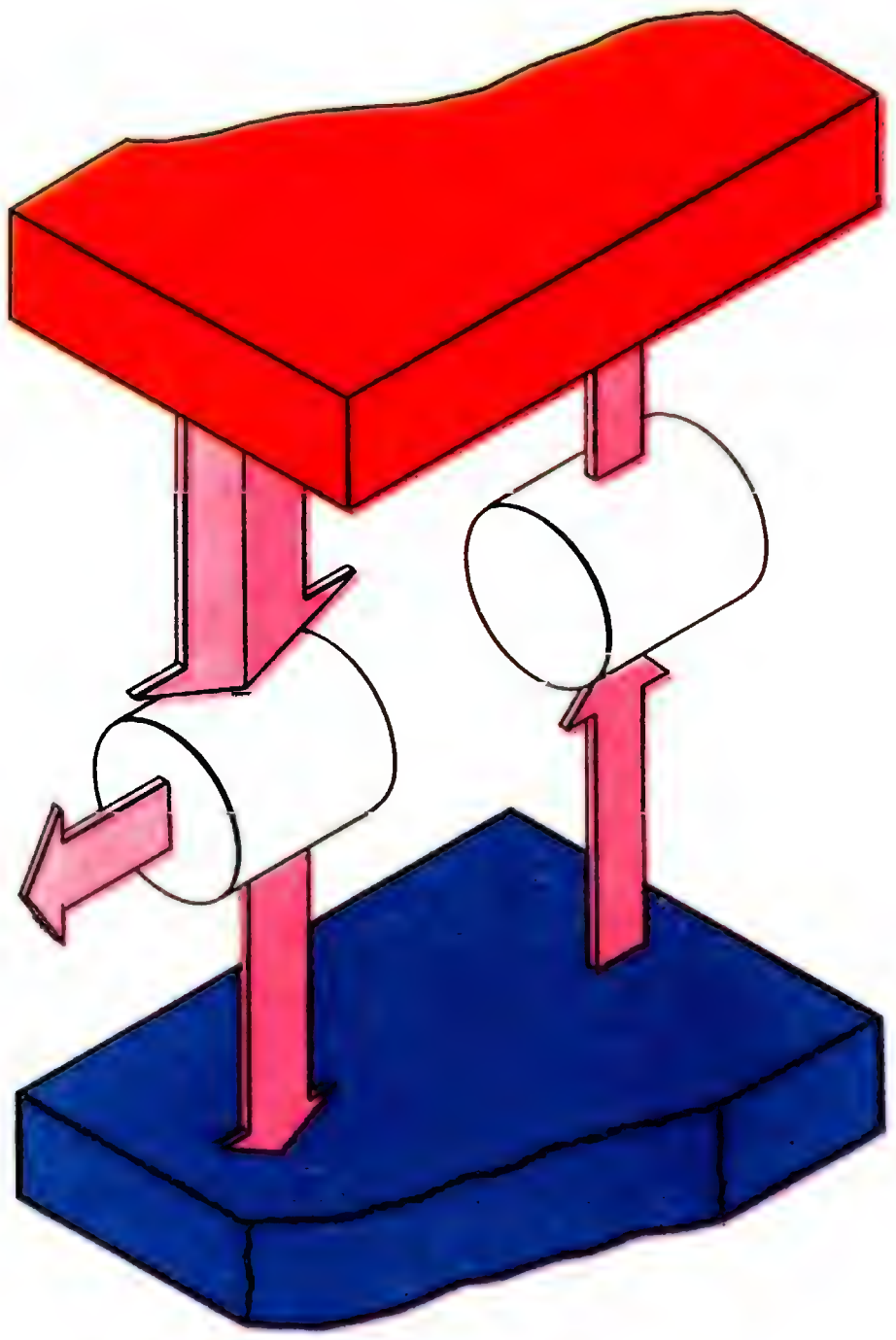
с его помощью можно полностью превратить теплоту в работу, не производя при этом нигде никаких других изменений. Возьмем устройство Джека и поместим его между источником теплоты (нагревателем) и холодильником. Соединим его также с другим (обычным) устройством — тепловой машиной, работающей в холодильном режиме, которая перекачивает энергию от того же холодильника к тому же нагревателю, что и устройство Джека. Как утверждает Джек, вся теплота, отбираемая у нагревателя, полностью переводится в работу. Предположим далее, что устройство работает достаточно долго и отбирает от нагревателя 100 джоулей (Дж) энергии[1] в виде теплоты; тогда, согласно Джеку, его чудесная машина производит 100 Дж работы. Если согласиться с Джеком, то окажется, что другая машина, использовав эти 100 Дж, переведет некоторое количество энергии от холодильника к нагревателю. Полное количество энергии, сообщаемое этой машиной нагревателю в форме теплоты, представляется в виде суммы количества теплоты, отобранной у холодильника, и у тех 100 Дж энергии, которые обеспечила машина Джека. Так должно быть в соответствии с первым началом термодинамики, с которым согласны оба наших помощника — Джек и Джил. Переходы энергии, о которых идет речь, изображены на рисунке стрелками. Таким образом, результирующий эффект будет состоять в передаче теплоты от холодного тела к горячему без каких-либо других изменений. Тем самым устройство Джека полностью «играет на руку» Джил.

Окрыленная успехом, Джил демонстрирует теперь свое устройство, которое, по ее утверждению, способно к спонтанной перекачке теплоты от холодильника к нагревателю и при этом не оставляет нигде никаких следов, т. е. нигде не происходит абсолютно никаких изменений. Устройство Джил помещается далее между нагревателем и холодильником (точно так же, как это делалось с устройством Джека), и к тем же двум термостатам под-



К доказательству эквивалентности формулировок второго начала термодинамики, предложенных Кельвином и Клаузиусом. Обычный двигатель присоединен к двум тепловым резервуарам (горячему и холодному) и приводится в действие от устройства, противоречащего второму началу в формулировке Кельвина. Из рисунка видно, что результирующий эффект состоит в самопроизвольном переходе теплоты от холодного резервуара к горячему, что противоречит формулировке Клаузиуса.

[1] Единицы, используемые для выражения количества энергии — независимо от того, запасается она или передается посредством теплоты или работы, — обсуждаются в приложении 1. В дальнейшем мы будем пользоваться *джоулем*.



К доказательству эквивалентности формулировок второго начала термодинамики Кельвина и Клаузиуса. Обычный двигатель присоединен к двум тепловым резервуарам (горячему и холодному); к ним присоединено также устройство, действие которого противоречит второму началу в формулировке Клаузиуса. Переходы энергии показаны стрелками (красной — в форме теплоты, розовой — в форме работы). Очевидно, результат состоит в том, что некоторое количество теплоты полностью преобразуется в работу без каких-либо других изменений, что противоречит формулировке Кельвина.

ключается также обычная тепловая машина. Джил приводит в действие свое устройство, которое перекачивает 100 Дж энергии от холодильника к нагревателю, причем это происходит без какого-либо вмешательства извне, что противоречит практическим опытам Клаузиуса, выраженным в его формулировке второго начала термодинамики. Затем приводится в действие вторая машина, и 100 Дж энергии переводится обратно в холодильник; при этом разность между полной энергией, полученной от нагревателя, и этими 100 Дж преобразуется в работу (переходы энергии показаны стрелками). Очевидно, в результате этих переходов энергия холодильника не изменится; их общий итог будет состоять в полном преобразовании в работу теплоты, полученной от нагревателя, при отсутствии каких-либо иных изменений. Но этот итог полностью играет на руку Джеку.

Таким образом, если удача сопутствует Джеку, то все удается и Джил; верно и обратное утверждение. Иными словами, если неправ Кельвин, то неправ и Клаузиус, если же неправ Клаузиус, то неправ и Кельвин. Это означает, что утверждения Кельвина и Клаузиуса представляют собой вполне эквивалентные выражения практического опыта; иначе говоря, обе формулировки — Кельвина и Клаузиуса — являются двумя ипостасями единого второго начала термодинамики.

Движемся к хаосу

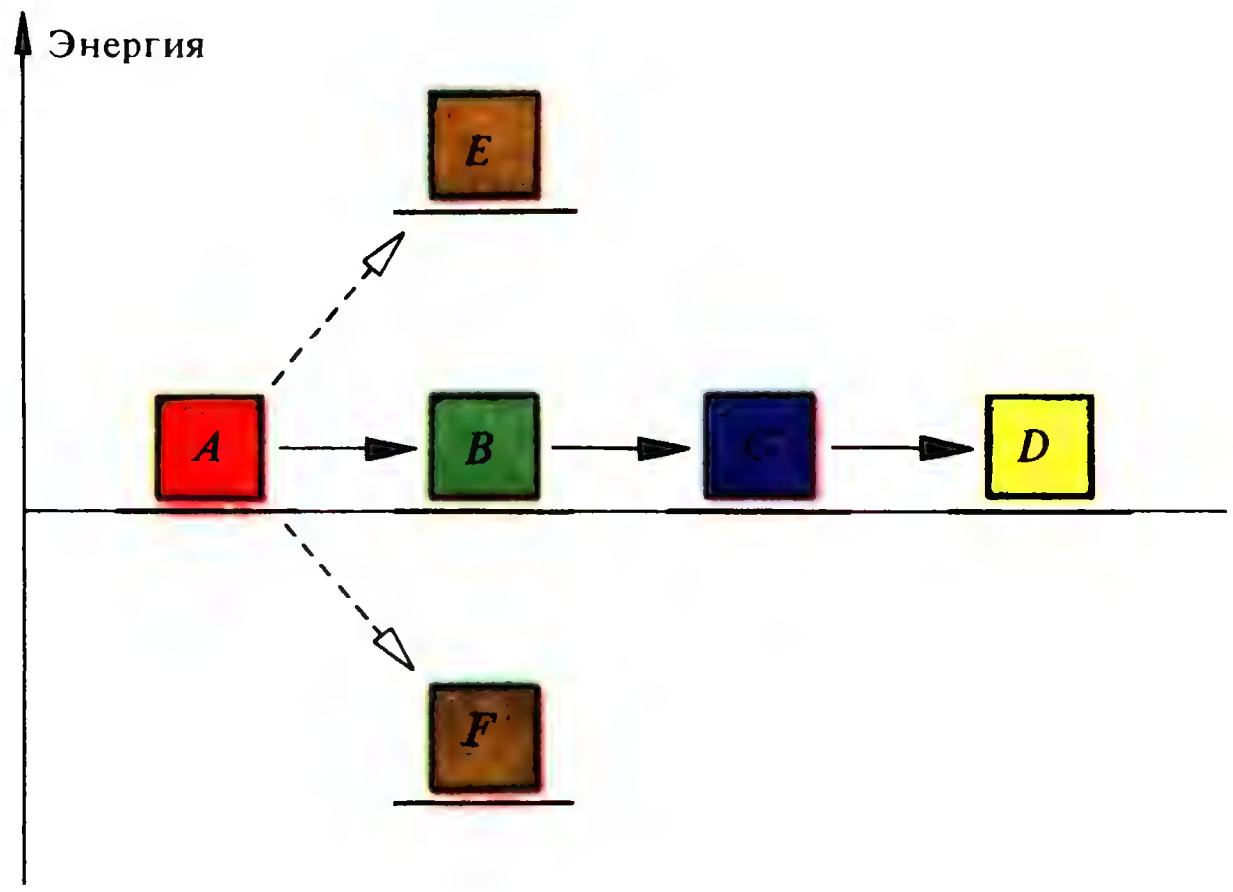
Развитие любой науки характеризуется тем, что она все более переходит от качественного описания к количественному. Понятия, которыми оперирует каждая наука или теория, всегда открыты для дальнейшего уточнения; в результате, как правило, неизбежно совершенствуется и логическая структура теории. Если понятия и основанные на них законы обрели математическую формулировку, то следствия из них можно извлечь вполне рациональным, систематическим путем. В начале нашей книги мы обещали рассказать о втором начале термодинамики, не применяя математики; это не означает, однако, что мы не в праве

вводить количественные понятия. По существу они уже встречались нам: таковы, например, понятия температуры и энергии. Теперь пришло время придать количественный смысл такому понятию, как спонтанность, или самопроизвольность.

Основная идея, которая будет развиваться ниже, состоит в следующем. Нулевое начало термодинамики касается понятия *теплового равновесия* между объектами (здесь и в дальнейшем мы будем называть «объектом» одно из основных понятий термодинамики, именуемое обычно *системой*). Тепловое равновесие существует в том случае, если система *A* приведена в тепловой контакт с системой *B*, однако результирующие потоки энергии отсутствуют. Чтобы выразить это условие количественно, необходимо ввести представление о *температуре* системы таким образом: если оказывается, что системы *A* и *B* имеют одинаковую температуру, то отсюда с неизбежностью следует, что эти системы находятся в тепловом равновесии друг с другом. Таким образом, нулевое начало убеждает нас в целесообразности введения «нового» свойства системы, которое позволило бы без труда определить, находится ли данная система в тепловом равновесии с любой другой системой (при условии, что они приведены в тепловой контакт).

Первое начало термодинамики аналогичным образом утверждает целесообразность введения еще одного понятия, называемого энергией. Нас может интересовать, в какие состояния может перейти система, если сообщить ей теплоту или совершить над ней работу. Определить, возможно ли достижение системой того или иного состояния при заданном начальном состоянии, удается посредством введения понятия *энергии*. Пусть новое состояние отличается по энергии от начального на величину, не совпадающую с количеством сообщенной системе теплоты или величиной произведенной над ней работы. Тогда, согласно первому началу термодинамики, можно сразу утверждать, что такое состояние исключено. Чтобы энергия приняла требуемое значение, характеризующее новое состояние, необходимо совершить бóльшую или меньшую работу или сообщить системе большее или меньшее количество теплоты. Таким образом, энергия системы — это свойство, позволяющее решить вопрос, может ли система достигнуть того или иного состояния.

Исходя из этого, можно предположить, что системы могут обладать еще одним свойством (которое надо соответствующим образом определить), позволяющим количественно описать ограничения, налагаемые вторым началом термодинамики. Точнее говоря, такое свойство должно было бы показать уже не просто возможность достижения системой нового состояния из заданного начального (это с помощью первого начала позволяет сделать энергия). Новое свойство призвано сразу указывать на возможность *спонтанного* достижения системой того или иного конечного состояния. Это свойство должно служить



Изолированная система может в принципе перейти из данного состояния в любые другие состояния с той же энергией (символически изображенные цветными квадратами в горизонтальном ряду). Однако переходы системы в состояния, отличающиеся по энергии от исходного (символически изображенные коричневыми квадратами), противоречат первому началу термодинамики.

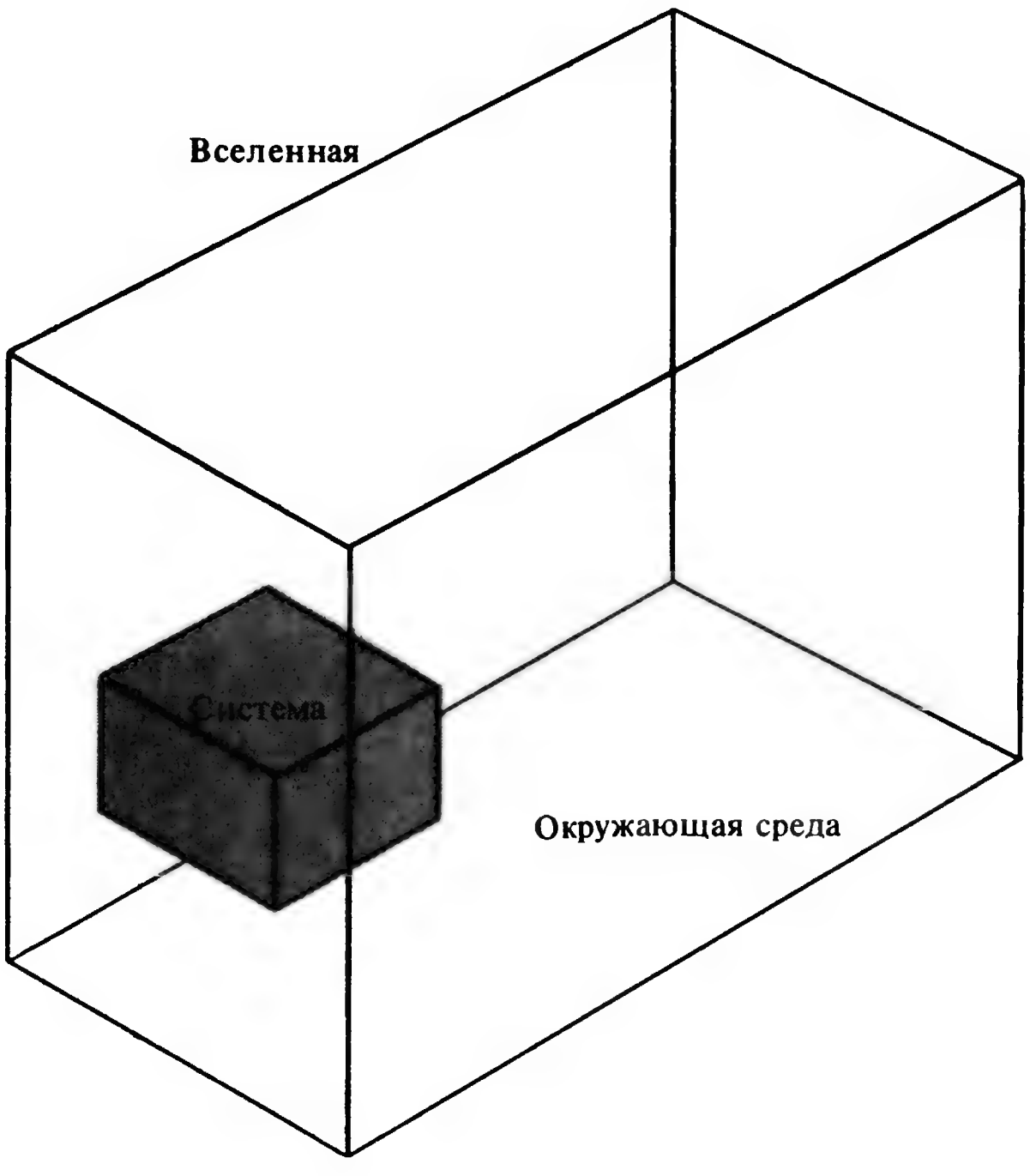
своего рода «меткой» естественного, спонтанного изменения, которое может происходить в самой системе, не требуя внешнего вмешательства.

И такое свойство действительно существует. Это *энтропия* системы — по-видимому, самое знаменитое и внушающее благоговейный трепет термодинамическое свойство. Оно действительно вызывает трепет, однако поражаться нужно не трудности понятия энтропии, а его могуществу. Правда, в повседневной жизни термин «энтропия» встречается значительно реже, чем термин «энергия», и потому он гораздо менее нам знаком; последнее тем не менее не означает, что это понятие более трудно. На самом деле можно утверждать (и в следующей главе это будет наглядно показано), что свойство, называемое энтропией, проще для понимания, чем энергия. Однако по-настоящему осмыслить простоту понятия энтропии можно, лишь познакомившись с атомами. Энтропия представляется сложной, пока мы (как в данный момент) скользим только по поверхности явлений.

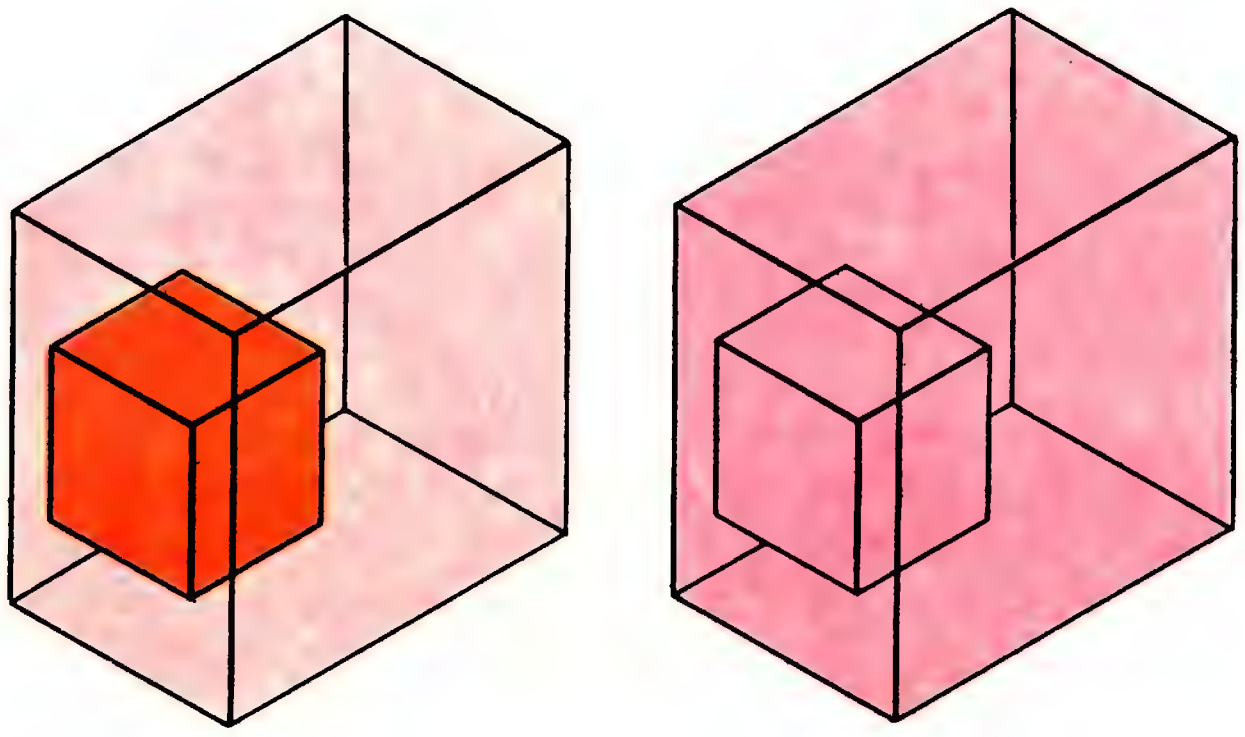
Энтропия

Теперь дадим рабочее определение энтропии, используя уже знакомые нам представления. Первое начало термодинамики говорит нам об энергии системы, свободной от внешних воздействий. Иными словами, речь здесь идет о постоянстве или сохранении энергии *изолированной системы*, на которую невозможно повлиять извне ни посредством теплоты, ни посредством работы (такую систему мы будем для краткости называть *вселенной)*. Аналогично понятие энтропии, которое мы определим ниже, также относится к изолированной системе — вселенной. Подобные названия отражают специфику термодинамики; позднее мы увидим, в какой степени наша условная «вселенная» является реальной Вселенной.

Предположим, вселенная имеет два состояния: например, в одном из них она содержит кусок нагретого металла, а в другом — холодного. Тогда, согласно первому началу термодинамики, второе состояние может быть получено из первого только в том случае, если



В термодинамике основным объектом изучения служит некая область вселенной, называемая *системой*, которая со всех сторон охвачена окружающей средой. Очевидно, система вместе с окружающей средой и образует *вселенную*. Как правило, эта «вселенная» составляет лишь крошечный фрагмент истинной Вселенной (например, ею может быть внутренняя область теплоизолированного замкнутого сосуда с газом или резервуар с водой, поддерживаемый при постоянной температуре).



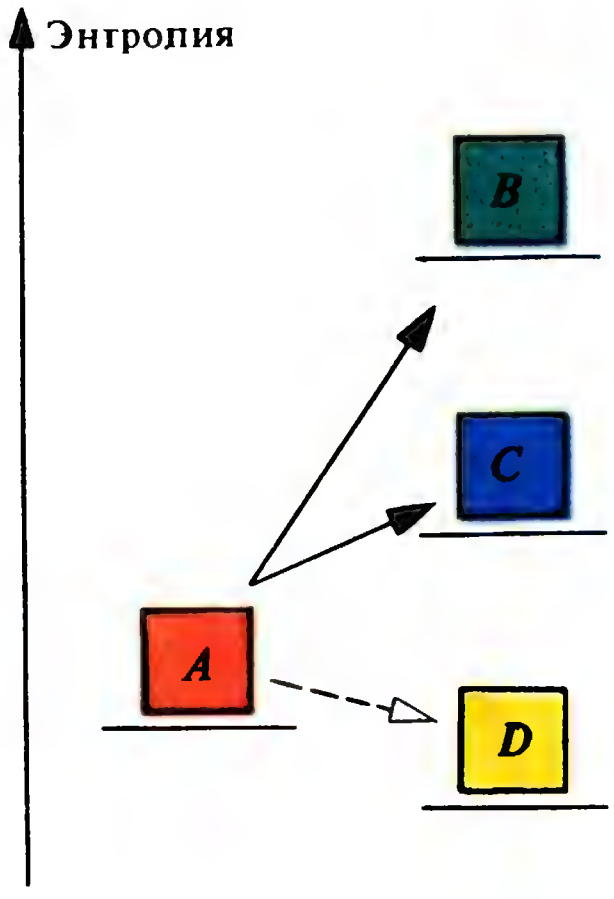
Изолированная система (вселенная), содержащая горячий кусок металла, находится в ином состоянии, чем другая система, содержащая такой же кусок холодного металла, если даже полные энергии обеих систем одинаковы. Должно существовать свойство, отличное от полной энергии, которое определяло бы направление самопроизвольного изменения состояния именно как переход *от горячего к холодному*, но не наоборот.

полная энергия вселенной одинакова в обоих состояниях. Используя второе начало, мы исследуем другой признак системы — энтропию (а не энергию). Определим энтропию так: если она *выше* в состоянии *B*, чем в состоянии *A*, то состояние *B* *может* возникнуть *самопроизвольно* из состояния *A*. С другой стороны, если даже энергия системы в состояниях *A* и *B* одинакова, но при этом энтропия состояния *B* меньше энтропии состояния *A*, то состояние *B* не может возникнуть самопроизвольно. Чтобы в этом случае произошел переход из состояния *A* в состояние *B*, нам придется нарушить изоляцию вселенной с помощью какого-нибудь технического устройства (например, холодильника) и *принудить* ее перейти из состояния *A* в состояние *B*; ценой такого перехода будет изменение состояния нашей большой Вселенной.

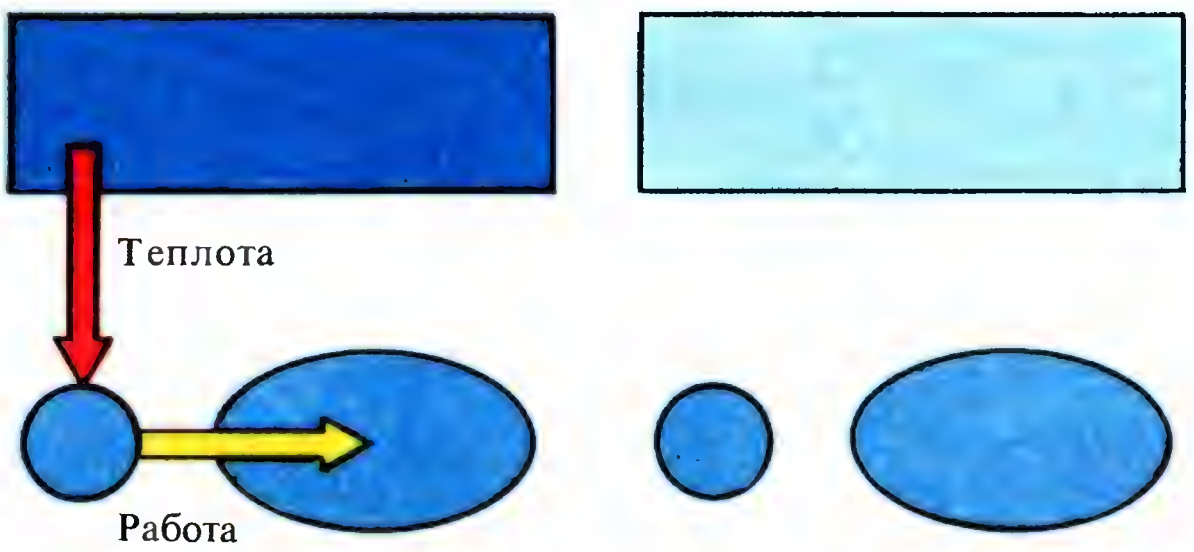
Определение энтропии следует построить так, чтобы в любой вселенной при естественных изменениях энтропия возрастала, а при «противоестественных» — понижалась. Кроме того, ее нужно определить так, чтобы это понятие позволило выразить второе начало термодинамики в обеих его формулировках — Кельвина и Клаузиуса. Действительно, обе эти формулировки можно одновременно отразить в одном простом утверждении:

Естественные процессы сопровождаются возрастанием энтропии вселенной.

Это утверждение порой называют не вторым началом термодинамики (которое по существу является не чем иным, как обобщением повседневного опыта), а *принципом энтропии*, так как оно основано на определении такого свойства энтропии, которое не



Состояния *A*, *B*, *C* и *D*, изображенные на рисунке (с. 39), обладают одинаковыми энергиями, но различными значениями энтропии. Переходы из состояния *A* в состояния *B* или *C* могут происходить самопроизвольно, поскольку каждый из них сопряжен с увеличением энтропии. Переход из состояния *A* в состояние *D* не происходит сам по себе, поскольку для этого понадобилось бы понизить значение энтропии вселенной. Вселенная всегда «поднимается» *вверх* по оси энтропии.

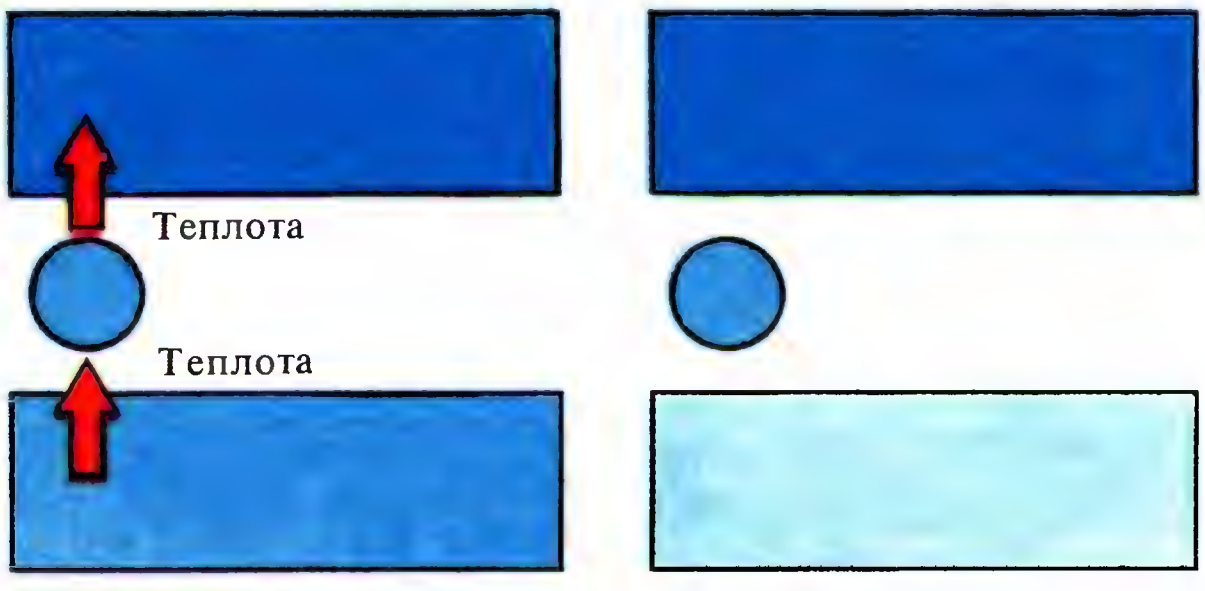


Различные оттенки синего цвета соответствуют различным значениям энтропии запасенной энергии. Если теплота поглощается устройством, действие которого противоречит формулировке Кельвина, то энтропия горячего резервуара понижается; далее работа совершается в квазистатическом процессе, следовательно, энтропия уже не производится. Таким образом, в конечном итоге энтропия вселенной понижается, что противоречит опыту.

обнаруживается в прямом эксперименте. Аналогично утверждение «энергия сохраняется» иногда более правильно называют *принципом энергии*. Ведь фактически первое начало термодинамики просто является своего рода «отчетом», суммирующим огромный повседневный опыт человека по изучению возможных изменений, происходящих в результате совершения работы, лаконичность же формулировки зависит от того, что понимать под термином «энергия».

Формулировку Кельвина для второго начала термодинамики можно воспроизвести, пользуясь понятием энтропии, если определить энтропию системы так, что она должна возрастать при нагревании системы, но оставаться неизменной при совершении над системой работы. При этом, очевидно, подразумевается, что при охлаждении системы ее энтропия убывает. Тогда «изобретение» Джека Роуга (см. с. 36) опровергается вторым началом, так как в этом случае теплота отнимается от нагревателя (при этом его энтропия уменьшается), а затем совершается работа над окружающей средой (при этом энтропия последней остается неизменной); оба этих процесса изображены на рисунке. В результате суммарная энтропия малой вселенной, содержащей машину Джека Роуга и окружающее ее пространство, *убывает,* а это в свою очередь означает, что подобный процесс противоестествен.

Если мы хотим доказать невозможность и машины Джил Роуг, определение энтропии должно зависеть также от температуры. Этого можно достичь (попутно дав формулировку, эквивалентную формулировке Клаузиуса), если предположить, что чем выше температура, при которой теплота сообщается системе, тем *меньше* результирующее изменение энтропии. В принадлежащей Джил машине типа «анти-Клаузиус» теплота отбирается у более холодного объекта и в том же количестве сообщается более горячему. Поскольку температура холодильника ниже температуры нагревателя, уменьшение энтропии холодильника превышает (по величине) возрастание энтропии нагревателя, так что в итоге машина Джил



Как и на предыдущем рисунке, различные оттенки синего цвета соответствуют различным значениям энтропии. Когда теплота отбирается от холодного резервуара, его энтропия заметно понижается. Когда это же количество теплоты поступает в горячий резервуар, его энтропия повышается слабо. Таким образом, в итоге энтропия вселенной понижается, что вновь противоречит опыту.

понижает суммарную энтропию вселенной, и потому противоестественна (т. е. не может существовать в природе).

Попытаемся теперь распространить наши рассуждения и на естественные изменения. Пока нам удалось найти общий метод опровержения «изобретений» Джека и Джил; кроме того, мы показали, что обе формулировки второго начала термодинамики обобщаются принципом энтропии. Теперь можно рассматривать *все* естественные процессы, пользуясь понятием энтропии.

Однако определение энтропии до сих пор остается у нас слишком расплывчатым — пришло время уточнить его. Мы видели, что энтропия возрастает при нагревании системы, и убедились в том, что это возрастание тем выше, чем ниже температура системы. Тогда, по-видимому, простейшее определение может выглядеть так:

Изменение энтропии = Сообщенная теплота/Температура.

К счастью, при «аккуратном обращении» это определение вполне действенно.

Прежде всего постараемся убедиться в том, что это определение охватывает все знакомые нам представления и понятия. Если энергия сообщается системе посредством нагревания, то *сообщенная теплота* (см. правую часть равенства) положительна и изменение энтропии (левая часть равенства) тоже положительно; последнее означает, что энтропия возрастает. Напротив, если из системы происходит утечка энергии в окружающую среду посредством теплообмена, величина *сообщенной теплоты* отрицательна, так что в итоге энтропия убывает. Если же энергия сообщается системе путем совершения работы (а не теплообмена), то *сообщенная теплота* равна нулю, и энтропия остается без изменения. Если нагревание происходит при высокой *температуре*, то знаменатель правой части равенства велик, вследствие чего при заданном значении количества теплоты в процессе нагревания изменение энтропии мало. Если нагревание происходит при низкой температуре, тогда значение *температуры* мало, и при том же количестве теплоты изменение энтропии велико. Именно эти взаимозависимости мы и стремились установить.

Однако заметим, что этим определением энтропии следует пользоваться с осторожностью. В течение всего процесса передачи энергии посредством теплообмена температура системы должна оставаться постоянной, иначе равенство, выражающее изменение энтропии, потеряет смысл. Как правило, в процессе нагревания система становится горячее (т. е. температура ее растет). Однако если система чрезвычайно велика — например, если она связана со всей остальной частью Вселенной, — то сколько бы теплоты ни сообщалось такой системе, ее температура не изменится. Подобная часть Вселенной называется обычно *термостатом* (и характеризуется в пределе бесконечным числом степеней свободы и бесконечной теплоемкостью. — *Перев.)*. Следовательно, сформулированное выше определение изменения энтропии можно с полной надежностью использовать *только* для термостата. В этом состоит первое ограничение (оно может показаться слишком жестким, однако далее мы расширим границы применимости нашего определения).

Второе дополнительное условие касается способа передачи энергии. Пусть, например, некая машина произвела работу над окружающей средой. Если не соблюдать при этом исключительную аккуратность, то результат этой работы, в чем бы он ни заключался (подъем груза, поворот кривошипа и т. п.), приведет к возникновению турбулентного движения, вибраций и т. д., которые поглотят часть энергии за счет эффектов трения и в конечном счете приведут к нагреванию окружающей среды. В описанной ситуации следовало бы ожидать, что передача энергии посредством совершения работы также вносит вклад в изменение энтропии. И чтобы исключить подобные ситуации из определения (это необходимо лишь для его разъяснения, но мы отнюдь не собираемся вообще исключать из нашего обсуждения диссипативные процессы), следует точно указать, каким образом должна происходить передача энергии, а именно: энергия должна передаваться без возникновения турбулентностей, а также больших и малых завихрений. Иными словами, процесс передачи энергии должен совершаться «сверхтщательно»: например, все поршни должны иметь

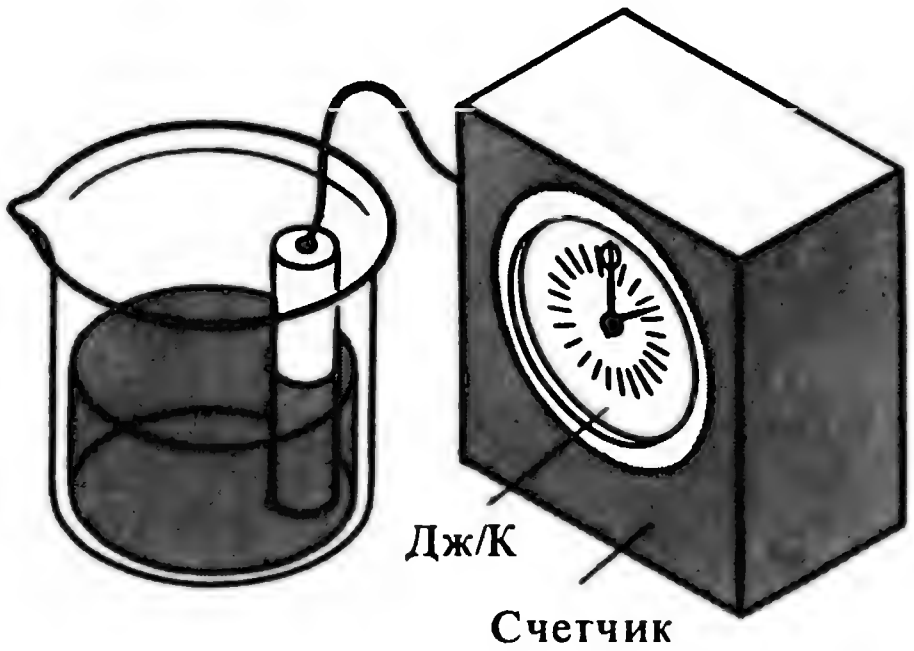
возможность двигаться бесконечно медленно, и столь же медленно должно происходить выравнивание температур. Описанные процессы называются *квазистатическими* — это предельный случай реальных процессов, проводимых со все возрастающей тщательностью[1].

Измерение энтропии

Хотя мы уже располагаем определением энтропии, его еще недостаточно, чтобы придать этой величине «плоть и кровь». В то время как свойства, подобные температуре и энергии, кажутся нам вполне «осязаемыми» (но только лишь потому, что они более знакомы), понятие энтропии как отношения количества теплоты к температуре представляется чем-то весьма далеким от повседневного опыта. Отчасти это действительно так, и такое ощущение сохранится до следующей главы, где понятие энтропии приобретет ясное содержание («обрастет плотью и кровью»), будучи интерпретированным с помощью представления об атомах и их поведении.

Однако *действительно* ли понятие температуры столь близко нам, а энтропии столь чуждо? Сравнивая мысленно литр горячей и холодной воды, мы считаем, что они обладают различными температурами. В действительности же они обладают и различными энтропиями: у более горячей воды выше как температура, так и энтропия, чем у холодной. Тот факт, что при добавлении горячей воды к холодной мы получаем теплую воду, прямо следует из факта изменения энтропии. Следует ли в таком случае считать свойство тела «быть горячим» проявлением его высокой температуры или высокой энтропии? Какое же из этих понятий нам *действительно* знакомо?

Температура, казалось бы, более знакома, потому что мы умеем ее измерять; точнее, мы привыкли читать показания стрелки прибора и часто путаем их с самими понятиями, а это отнюдь не одно и то же. Возьмем, например, время; кажется, нет ничего проще, чем посмотреть на положение стрелок часов, однако *сущность* понятия времени значительно глубже и сложнее. Так же обстоит дело и с температурой, и хотя мы считаем ее хорошо известной, истинная природа этого понятия гораздо сложнее и тоньше. Трудность восприятия нового понятия — энтропии — состоит в том, что мы не знаем приборов, измеряющих ее величину, и соответственно мы не можем прочесть показания каких-либо стрелок. Однако *сущность* понятия энтропии, когда мы по-настоящему освоим его, окажется не труднее (а возможно, даже проще), нежели понятие температуры. Таким образом, для преодоления барьера между нами и энтропией необходим «счетчик» энтропии.

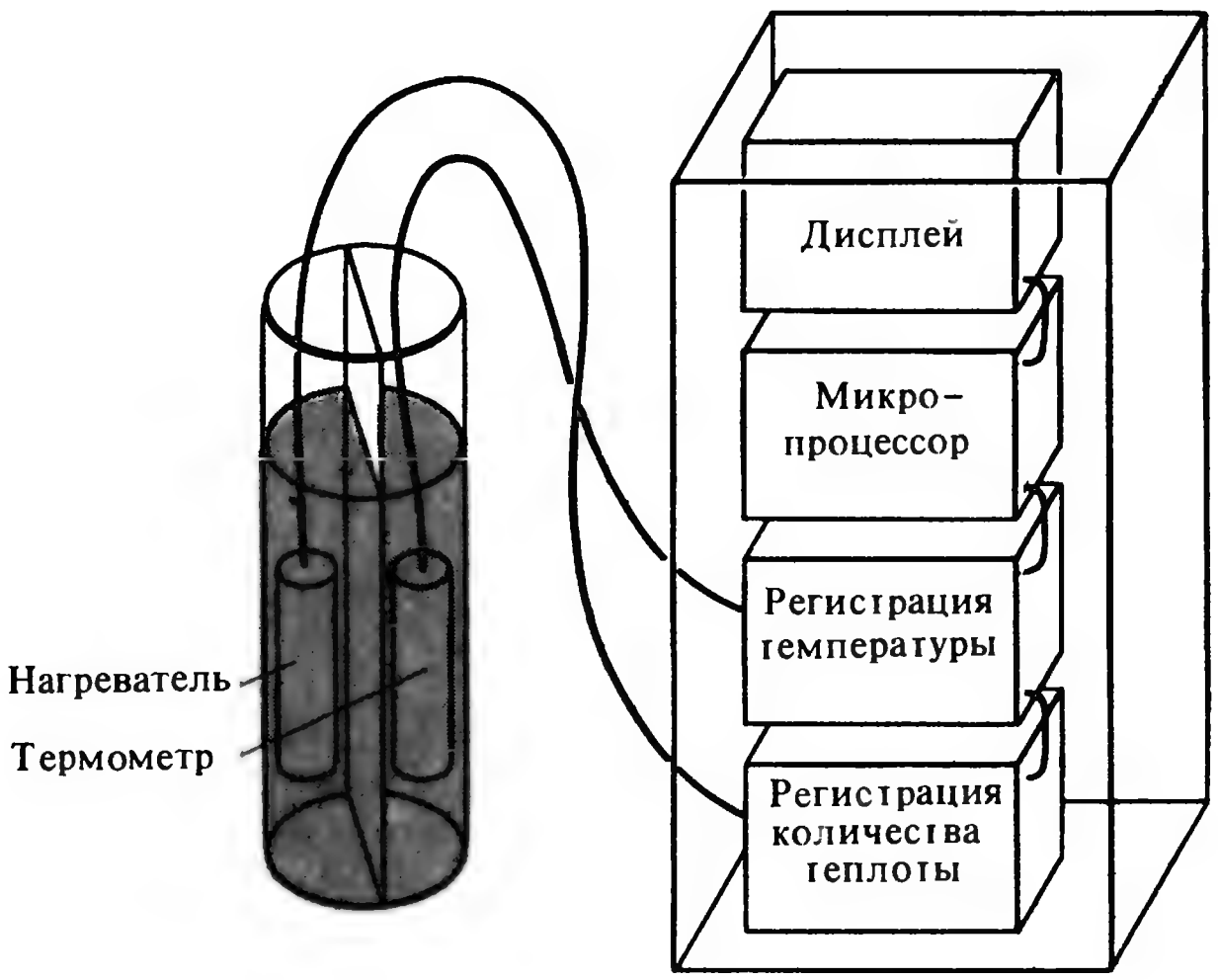


Счетчик энтропии

Измеритель (счетчик) энтропии состоит из датчика, помещенного в систему, и индикатора, на шкале которого можно прочесть значения энтропии — точно так же, как значения температуры в обычном термометре.

---

[1] Точнее, здесь следовало бы говорить о так называемых *равновесных* процессах, представляющих собой непрерывную цепь равновесных состояний и осуществляющихся посредством достаточно медленных (квазистатических) изменений. Любой равновесный процесс является в то же время обратимым, т. е. может быть проведен в обратном направлении, и при этом в окружающей среде не останется никаких изменений. — *Прим. перев.*



Внутреннее устройство измерителя энтропии несколько сложнее, чем обычного ртутного термометра. Датчик состоит из нагревателя (выход которого регистрируется) и термометра (выход которого также регистрируется). Микропроцессор производит вычисления, определяющие зависимость между температурой образца и количеством теплоты, сообщаемой нагревателем. Показания, считываемые со шкалы счетчика, соответствуют изменениям энтропии образца при переходе из состояния с начальной температурой в состояние с конечной.

На приведенных здесь рисунках изображены устройство для измерения энтропии и возможный механизм его внутренней «начинки» — его основу составляет термометр, соединенный с микропроцессором. Показания прибора можно считывать с цифрового дисплея.

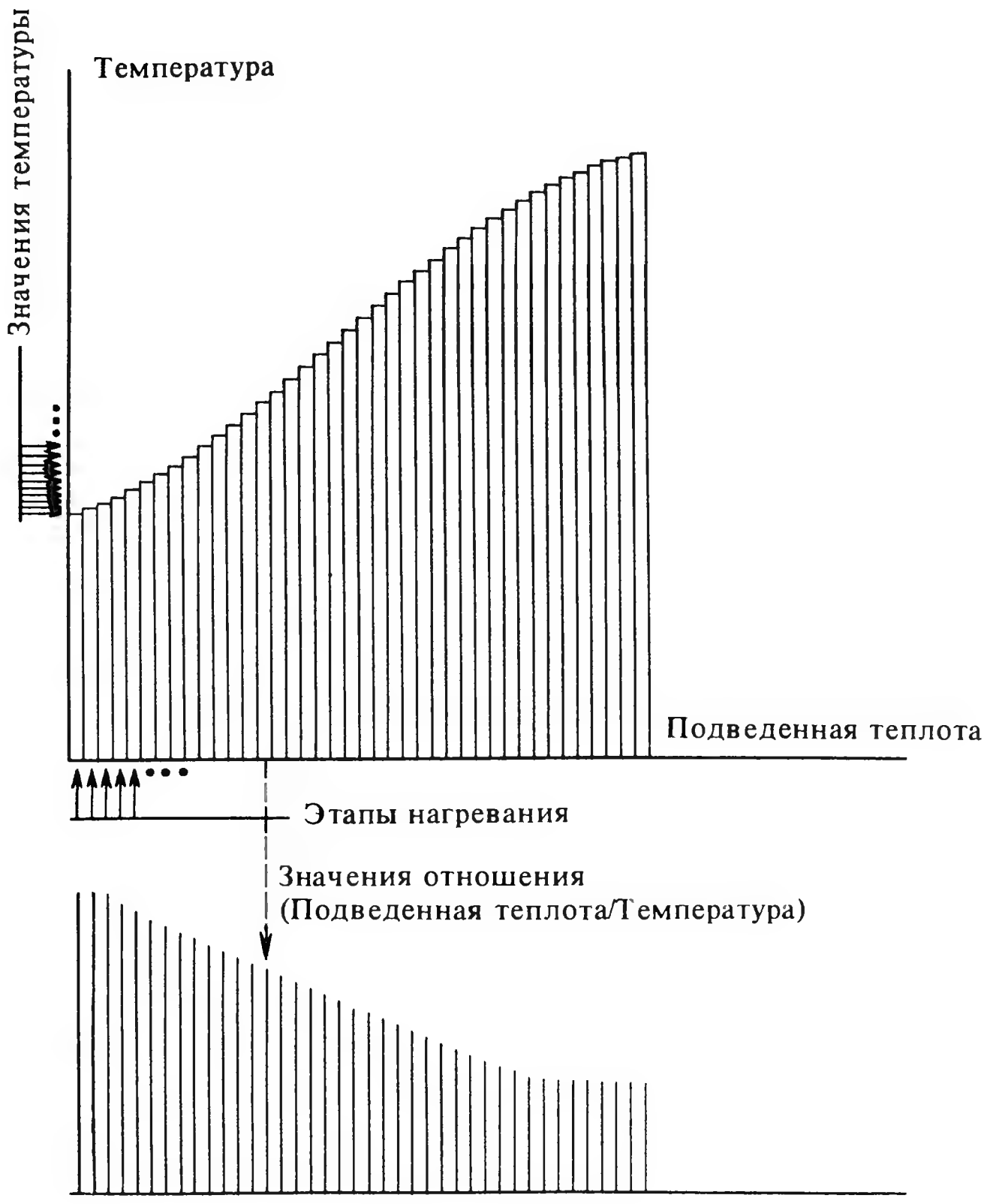
Предположим, мы собираемся измерить изменение энтропии при нагревании куска железа. Все, что следует при этом сделать, — это подключить прибор к куску железа и начать нагревание, в ходе которого микропроцессор будет следить за температурой, измеряемой термометром, и пересчитывать ее непосредственно в изменение энтропии. Какие именно вычисления производятся для этого, мы сейчас узнаем. При проведении всего процесса нагревания необходимо соблюдать предосторожность: его надо проводить исключительно медленно, так, чтобы не создавались «горячие точки» и вызванные этим искажения показаний; иными словами, процесс нагревания должен быть квазистатическим.

Микропроцессор программируется следующим образом. Прежде всего он должен быть в состоянии по повышению температуры, вызванному нагреванием, определять количество энергии, переданное нагреваемому куску железа от нагревателя. Это довольно простое вычисление, если только нам известна (удельная) *теплоемкость* образца. Действительно, прирост температуры прямо пропорционален количеству сообщенной теплоты:

Прирост температуры = Коэффициент пропорциональности × Сообщенная теплота,

причем коэффициент пропорциональности связан с теплоемкостью. (Заметим, кстати, что теплоемкость всегда можно измерить в отдельном эксперименте с помощью того же прибора, но при этом нужна другая программа для микропроцессора). Нагреватель поставляет энергию образцу малыми порциями («тонкой струйкой»), что позволяет микропроцессору вычислять величину отношения сообщенной теплоты к температуре и запоминать результат. Если к образцу подводится лишь небольшое количество энергии, то температура его увеличивается очень незначительно, так что формула для энтропии остается точной. Поскольку, однако, наш образец не бесконечный термостат, температура все же слегка возрастет, и передача следующей порции энергии будет происходить при чуть более высокой температуре. Тогда микропроцессор произведет следующее вычисление указанного отношения, уже при новой (в пределе бесконечно мало отличающейся от предыдущей) температуре; полученный результат должен быть сложен с уже имеющимся в памяти микропроцессора.

Далее описанная процедура продолжается: термометр дает показания, микропроцессор делит и складывает, и процесс нагревания продолжается очень долго (в идеальном эксперименте он длится бесконечно) – до тех пор, пока температура не достигнет своего конеч-



Действие счетчика энтропии основано на многократном «впрыскивании» в образец очень малых порций теплоты и последующем измерении и регистрации температуры. В счетчике каждый раз вычисляется отношение подведенная теплота/температура, и результат вводится в память счетчика. Описанная процедура повторяется до тех пор, пока не достигается конечная температура. На практике обычно проводятся измерения значений *теплоемкости* образца в требуемом интервале температур и на основе этого вычисляется изменение энтропии (см. приложение 2).

ного значения. Тогда вся накопленная сумма малых значений отношения сообщенной теплоты к температуре может быть выведена на дисплей; это и есть изменение энтропии куска железа[1].

Ограничимся столь кратким описанием процесса измерения изменений энтропии, ибо нас не столько интересуют детали, сколько сам факт измеримости этой величины подобно температуре; более того, оказывается, что энтропию тоже можно измерять термометром!

Потеря качества

Понимание энтропии можно сделать более полным, если осмыслить, насколько глубоко в природу вещей нам удалось проникнуть на основе «внешнего» описания этой величины. Для начала посмотрим, каким образом введение энтропии приводит к исключительно важной интерпретации роли энергии в происходящих событиях.

Пусть имеются определенное количество энергии, полученное от нагревателя, и тепловая машина для преобразования этой теплоты в работу. Согласно второму началу термодинамики, при этом необходимо также наличие холодильника — тогда машина будет работать обычным образом. Мы можем получить с ее помощью определенную величину работы, заплатив при этом природе «налог» в виде теплоты, сообщенной холодильнику. Энергия,

---

[1] Описанная выше математическая процедура (называемая численным интегрированием) представляет собой реализацию операционного определения энтропии. Заметим, что значения температуры, вводимые в микропроцессор, обязательно должны быть пересчитаны к абсолютной шкале Кельвина. — *Прим. перев.*

бесполезно ушедшая в холодильник, уже непригодна для совершения работы — если только не воспользоваться еще более «холодным» холодильником. Следовательно, энергия, запасенная при более высокой температуре, обладает в определенном смысле более высоким «качеством»: она пригодна для совершения работы, тогда как «качество» энергии, полученной в процессе рассеяния, значительно ниже.

Несколько по-иному можно поставить вопрос о качестве энергии, если подойти к нему с позиций энтропии. Допустим, мы отбираем энергию в форме теплоты от нагревателя и позволяем ей перейти непосредственно к холодильнику. Энтропия вселенной убывает при этом на величину, равную отношению:

Отобранная теплота/Температура нагревателя,

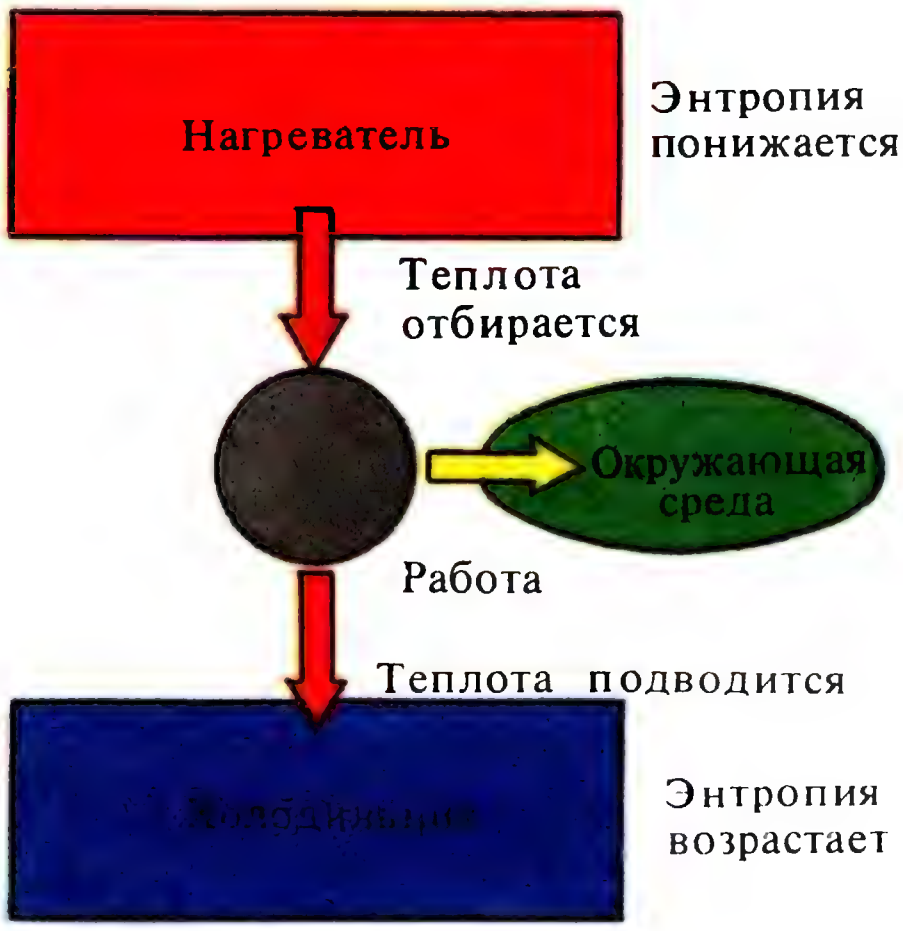
но одновременно возрастает на величину, равную отношению:

Сообщенная теплота/Температура холодильника.

Сумма обоих вкладов в результирующее изменение энтропии, очевидно, величина положительная, поскольку температура нагревателя выше температуры холодильника. В итоге энергия вселенной становится менее пригодной для совершения работы, поскольку для преобразования в работу энергии, запасенной при более низкой температуре, необходимы еще более «холодные» холодильники. С нашей точки зрения, подобная энергия обладает более низким качеством, причем связанная с ней энтропия возрастает. Следовательно, *энтропия характеризует условия, при которых запасается энергия*: если энергия запасается при высокой температуре, ее энтропия относительно низка, а качество, напротив, высоко. С другой стороны, если то же количество энергии запасается при низкой температуре, то энтропия, связанная с этой энергией, велика, а ее качество — низко.

Итак, возрастание энтропии нашей условной вселенной является характерным признаком естественных процессов и соответствует запасанию энергии при все более низких температурах. Аналогично можно сказать, что *естественное направление процессов изменения характеризуется понижением качества энергии;* действительно, таковы все происходящие в природе естественные процессы.

Такое истолкование связи энергии и энтропии, при котором энтропия характеризует условия запасания и хранения энергии, имеет большое практическое значение. Первое начало термодинамики утверждает, что энергия каждой малой «вселенной» (а возможно, и всей Вселенной) остается постоянной (возможно, равной нулю). Поэтому, сжигая ископаемое топливо — будь то уголь, нефть или уран, — мы не уменьшаем общих запасов энергии. В этом смысле энергетический кризис вообще невозможен, поскольку общая



Чтобы скомпенсировать уменьшение энтропии, происходящее в нагревателе, необходимо передать холодильнику определенное количество теплоты, которое обеспечило бы достаточное количество энтропии.

энергия в мире всегда будет оставаться неизменной. Однако, сжигая горсть угля и каплю нефти (то же относится и к радиоактивному распаду), мы увеличиваем энтропию мира, поскольку все названные процессы протекают самопроизвольно. Иными словами, любое действие приводит к понижению качества энергии Вселенной.

Поскольку в промышленно развитом обществе процесс использования ресурсов (в том числе запасов топлива) стремительно ускоряется, энтропия Вселенной неуклонно возрастает и соответственно характеризуемое ею качество энергии падает. Мы находимся скорее не на стадии энергетического кризиса, или дефицита энергии, а на пороге энтропийного «кризиса перепроизводства». Современная цивилизация «проматывает» запасы энергии, накопившиеся во Вселенной в результате рассеяния. Следует стремиться не к сохранению энергии, ибо природа делает это автоматически; наша задача — научиться экономно распоряжаться *качеством* энергии. Иными словами, необходимо направить развитие нашей цивилизации по пути снижения уровня производства энтропии. Существо проблемы как раз и состоит в сохранении качества энергии — это наш долг перед будущим.

Ограничения эффективности

Прежде всего заметим, что при прохождении машиной Карно своего цикла изменение энтропии связанного с машиной «малого мира» не может быть отрицательным, ибо это тождественно несамопроизвольному процессу, а тепловые машины, совершающие полезную работу, должны действовать без вмешательства извне. Однако теперь мы уже знаем, как вычислять изменения энтропии, используя отношение *Количество теплоты/Температура*. Правда, при таких вычислениях следует предполагать, что машина работает идеально, т. е. отсутствуют потери любого вида, иначе говоря, цикл должен проходить квазистатически.

Совершив цикл, машина возвращается точно в исходное состояние, поэтому в конце цикла она имеет ту же энтропию, что и в начале. Работа, которую машина совершает над окружающей средой, не увеличивает суммарной энтропии, поскольку все процессы происходят в квазистатическом режиме, аккуратно и медленно. Меняется энтропия только нагревателя: она *убывает* на величину

$$\text{Теплота, отобранная у нагревателя}/\text{Температура}_{\text{нагр}}.$$

У холодильника энтропия также изменяется: она возрастает на величину

$$\text{Теплота, отданная холодильнику}/\text{Температура}_{\text{хол}}.$$

При квазистатическом процессе все изменения энтропии этим исчерпываются. Однако результирующее изменение энтропии не должно быть отрицательным. Поэтому *минимальное значение количества теплоты, отданной холодильнику, должно быть достаточно велико, с тем чтобы сопровождающее процесс возрастание энтропии смогло скомпенсировать ее понижение у нагревателя*. Простой алгебраический расчет показывает, что искомый минимум отдаваемой энергии равен величине

$$\text{Минимум энергии, отдаваемой холодильнику} = (\text{Теплота, отобранная у нагревателя}) \times (\text{Температура}_{\text{нагр}}/\text{Температура}_{\text{хол}}).$$

Это наше первое серьезное «достижение» в термодинамике — мы знаем теперь, как минимизировать количество теплоты, бесполезно отдаваемое холодильнику: надо поддерживать холодильник при минимально возможной температуре, а нагреватель — при максимально возможной. По этой причине на современных теплостанциях используется перегретый пар; наиболее экономичная процедура состоит в использовании по возможности более горячего нагревателя, поскольку технически сложно осуществить понижение температуры холодильника. Иными словами, разработчик должен предусматривать использование энергии наивысшего качества.

Продолжая эти рассуждения, мы приходим к нашему второму серьезному «достижению». Работа, совершаемая двигателем Карно в ходе цикла, должна быть равна разности между полученным и отданным количествами теплоты — это следствие первого начала термодинамики. Иначе говоря,

Работа = Теплота, отобранная у нагревателя — Теплота, отданная холодильнику.

Теперь мы можем выразить эту разность только через отобранную теплоту, умноженную на отношение двух температур (нагревателя и холодильника). *Эффективность* тепловой машины характеризуется коэффициентом полезного действия (к. п. д.), равным отношению совершаемой ею полезной работы к количеству поглощенной ею теплоты. Тогда величина к. п. д. идеально работающей машины Карно при заданных температурах нагревателя и холодильника определяется так:

$$\text{к. п. д.} = 1 - \frac{\text{Температура}_{\text{хол}}}{\text{Температура}_{\text{нагр}}}.$$

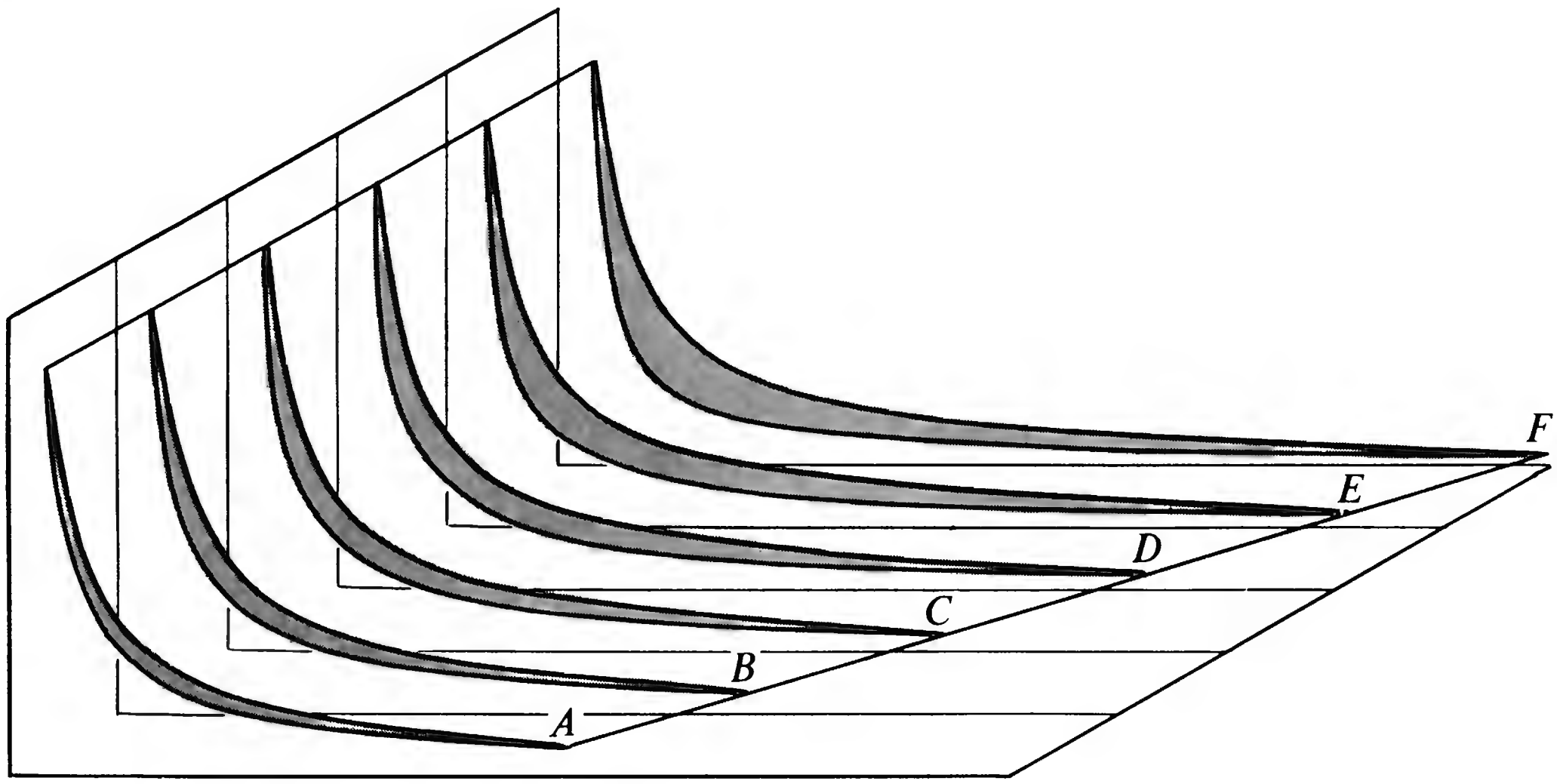
Это означает, что к. п. д. зависит только от температур и не зависит от используемого машиной рабочего тела (им может быть, например, воздух, ртуть, пар или что-либо другое). Самые совершенные тепловые электростанции применяют пар при температуре[1] 800 К и холодильники при температуре около 373 К. При этом «потолок» их к. п. д. составляет примерно 54% (однако другие потери понижают это значение примерно до 40%). Повышение температуры нагревателя могло бы привести к увеличению к. п. д., но это влечет за собой другие проблемы, так как материалы могут не выдержать слишком высоких температур. Ядерные реакторы (по соображениям безопасности) работают при более низкой температуре нагревателя — только около 620 К, что ограничивает их теоретически возможный к. п. д. примерно 40%; потери понижают это значение до 32%. Автомобильный двигатель, например, может работать при наивысшей входной температуре (поддерживаемой очень короткое время) около 3300 К и наинизшей выходной около 1400 К, что позволяет достичь верхнего предела к. п. д. — около 56%. Однако на практике автомобильные двигатели проектируют таким образом, чтобы они были достаточно легкими, приемистыми и транспортабельными, в результате их к. п. д. не превышает примерно 25%.

Фундаментальное значение изложенного результата состоит в том, что он устанавливает верхний предел к. п. д. тепловых двигателей. Какие бы хитроумные механизмы ни изобретал инженер, пока он «связан» фиксированными значениями температур нагревателя и холодильника, к. п. д. созданного им двигателя не может превысить значения, установленного в цикле Карно. Причина этого теперь нам ясна. Чтобы теплота самопроизвольно преобразовывалась в работу, должен происходить результирующий прирост энтропии во вселенной. Когда энергия отбирается у нагревателя в виде теплоты, его энтропия уменьшается. Далее, поскольку идеально работающая машина сама по себе не производит энтропии, последняя должна производиться в каком-то другом месте. Таким образом, чтобы машина вообще действовала, должен происходить сброс по крайней мере малого количества теплоты; иными словами, должен существовать холодильник. Кроме того, холодильник действительно должен быть холодным, чтобы даже небольшое отданное ему количество энергии приводило к значительному приросту энтропии.

Низкая температура холодильника усиливает влияние сброса теплоты: чем ниже его температура, тем больше прирост энтропии. Поэтому чем ниже температура холодильника, тем меньше теплоты необходимо отдать ему, чтобы в результате изменение энергии вселенной на протяжении цикла было положительным. Таким образом, измеряемый к. п. д.

---

[1] Температурные шкалы описаны в приложении 1. Здесь К означает *кельвин* — в этих единицах градуируется шкала температур Кельвина (именно она, в отличие от шкал Цельсия и Фаренгейта, имеет фундаментальное значение). Температура в кельвинах равна температуре в градусах Цельсия плюс 273 К.



Семейство индикаторных диаграмм, соответствующее последовательности циклов Карно с постепенно понижающимися значениями температуры холодильника (*F* — самое низкое значение); при этом количество теплоты, сообщаемое холодильнику, остается неизменным. Величина работы, получаемой в результате цикла (закрашенная площадь), возрастает; то же, очевидно, относится и к к.п.д., однако в этом случае протяженность рабочего хода поршня двигателя еще более возрастает.

процесса преобразования теплоты в работу возрастает по мере понижения температуры холодильника.

Существует, по-видимому, предел возможного понижения температуры. К. п. д., или эффективность преобразования теплоты в работу, не может, очевидно, превысить единицы, ибо это противоречило бы первому началу термодинамики. Отсюда следует, что температура холодильника не может стать отрицательной, так что *естественный предел понижения температуры холодильника равен нулю*. Этот предел называется также *абсолютным нулем температуры,* так как стать холоднее никакой объект уже не может. В такой «ледяной пустыне» к. п. д. любой машины был бы равен единице, так как сколь угодно малая порция теплоты, отданная холодильнику, привела бы к огромному приросту энтропии. Это связано с тем, что в формуле, описывающей изменение энтропии, температура стоит в знаменателе, и это изменение бесконечно возрастает при стремлении температуры к нулю. Однако возможна ли эта фантастическая нирвана?

Чтобы получить правильный ответ на вопрос о достижимости абсолютного нуля температуры, следует рассмотреть последовательность циклов Карно со все понижающейся температурой холодильника. При заданном количестве теплоты, отбираемой от нагревателя, поршень должен пройти определенное расстояние между положениями *A* и *B* (см. рисунок на с. 28) независимо от дальнейшей судьбы полученной энергии. На стадии охлаждения — адиабатическом расширении из положения *C* и *D* — расширение тем сильнее, чем более низкой температуры мы стремимся достичь. Примеры подобных процессов расширения изображены на приведенном здесь рисунке; видно, что чем к более низкой температуре мы стремимся, тем длиннее должен стать ход поршня. (Это утверждение можно проверить численно, используя приведенную в приложении 3 программу для расчета цикла Карно.) Тогда для достижения очень низких температур понадобилась бы машина очень больших (в пределе — бесконечных) размеров. Отсюда ясно, что абсолютный нуль температур недостижим.

Это утверждение обобщается третьим началом термодинамики, в котором с некоторым оттенком безнадежности подводится итог многочисленным попыткам достичь заветную цель:

> Абсолютный нуль температур не может быть достигнут за конечное число процессов[1].

В заключение этого раздела приведем формулировки (не лишенные сарказма) начал термодинамики:

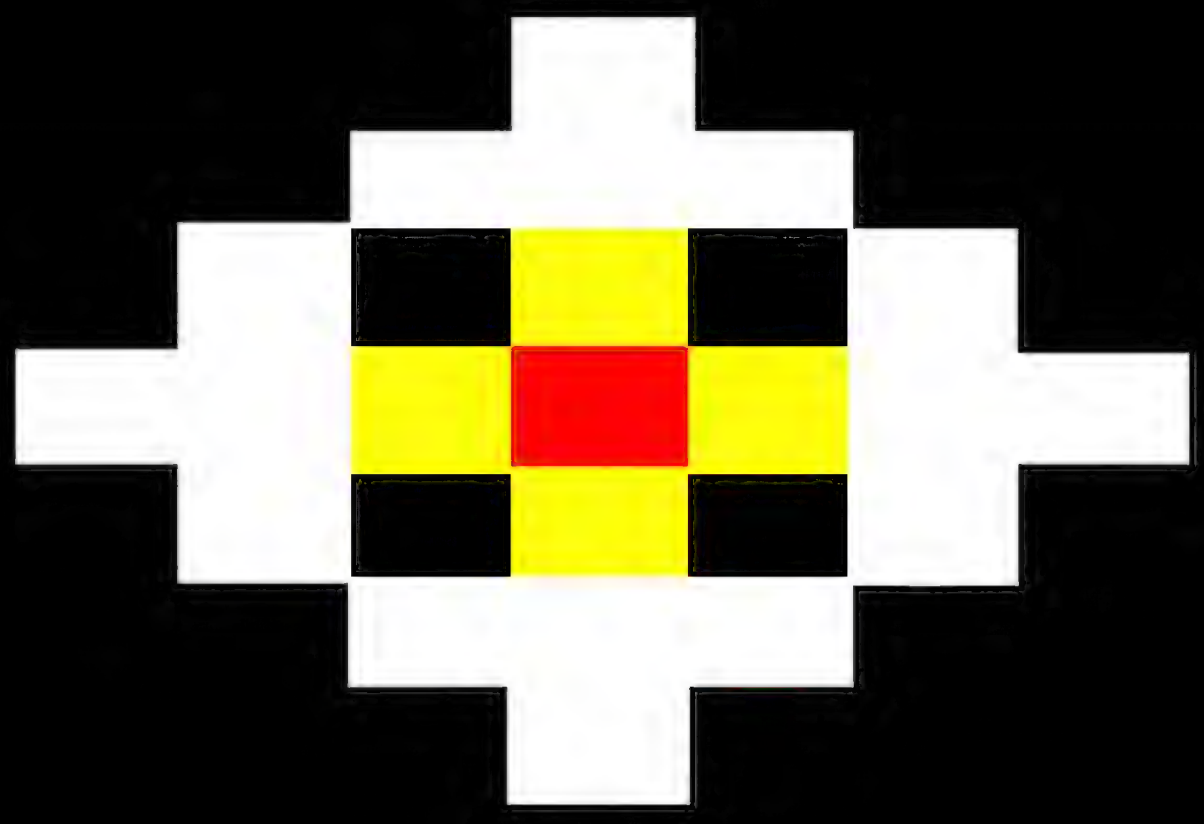
> **Первое начало.** Теплоту можно преобразовать в работу.
> **Второе начало.** Полностью это возможно лишь при абсолютном нуле температур.
> **Третье начало.** Однако абсолютный нуль недостижим.

Итак, что нам известно?

В этой главе мы познали немало. Прежде всего мы свели воедино весь разнородный практический опыт, который обобщается в формулировках второго начала термодинамики, принадлежащих Кельвину и Клаузиусу. Мы установили их эквивалентность, а также то, что они отражают два аспекта асимметрии природы. Мы убедились в том, что обе формулировки можно объединить, введя новое свойство системы — энтропию, — которое трудно уловить «нетренированным глазом». Однако мы показали, что энтропию можно не только измерять, но и получить с помощью этого понятия далеко идущие выводы о природе изменений. Наконец, мы увидели, что во Вселенной энтропия всегда стремится к повышению, при этом «качество» энергии ухудшается.

Однако наше рассмотрение носило весьма поверхностный характер. Мы находились вне мира, где происходят события, вызывающие все эти внешние изменения, и потому не различали их более глубокой природы. Теперь настало время погрузиться в глубину вещества.

[1] Современная формулировка третьего начала термодинамики использует понятие энтропии и утверждает, что по мере приближения температуры к абсолютному нулю энтропия любой равновесной системы перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров, принимая для всех систем одно и то же постоянное значение. — *Прим. перев.*



ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХАОСА

3

Вещество состоит из атомов. Признание этого факта ознаменовало первый шаг на пути отхода от представлений, диктуемых повседневным опытом. Разумеется, мы могли бы и дальше идти в этом направлении, рассматривая вещество как состоящее из все более (хотя, возможно, не беспредельно) фундаментальных сущностей. Вероятно, Кельвин был прав, когда предполагал, что самая фундаментальная характеристика Вселенной — это вечно существующая и сохраняющаяся, но легко переходящая из одной формы в другую энергия, полная величина которой, по-видимому, равна нулю. Но хотя вещество по своей структуре сходно с луковицей (в отечественной литературе в этой связи чаще говорят о «матрешке». — *Перев.*), мы остановимся на первом — атомном — уровне. Это связано с тем, что в термодинамике мы имеем дело с такими изменениями состояния, которые вызываются очень «мягкими» тепловыми воздействиями. Как правило, в условиях, с которыми мы встречаемся в термодинамике, энергия, сообщаемая системе при нагревании, недостаточна для расщепления атома. Именно по этой причине термодинамика стала одной из первых областей научного исследования. Лишь по мере развития все более высокоэнергетических методов изучения структуры вещества стали открываться и другие, более глубокие уровни его строения. Таким путем в науку вошли представления о внутренней структуре атома, о ядрах, а затем и о нуклонах. Теплота, хотя она обжигает и вызывает горение, — это все же достаточно «мягкий» способ воздействия на атом.

Понятие об атоме возникло еще в Древней Греции, однако убедительные подтверждения оно получило лишь в начале прошлого века, а окончательно восторжествовало лишь в начале 20-х годов XX в. По мере становления представлений об атомах стало крепнуть и убеждение о том, что, несмотря на свою элегантность, логичность и внутреннюю согласованность, термодинамика останется неполной до тех пор, пока не будет установлена ее связь с атомной моделью вещества. Не все ученые разделяли эту точку зрения, однако ее поддержал (наряду с другими) Клаузиус; он и зажег тот огонь, которым вскоре Больцман осветил мир.

Хотя мы все время говорили об *атомах,* во многих приложениях термодинамики важную роль играют также *молекулы* и *ионы* (последние представляют собой атомы или молекулы, несущие электрический заряд). В дальнейшем мы будем рассматривать атомы, молекулы и ионы единообразно, называя их *частицами.*

Внутренняя энергия

В качестве первого шага на пути познания структуры вещества уточним наше понимание энергии. В связи с этим напомним некоторые факты из элементарной физики, а именно что любая частица может обладать энергией, обусловленной как ее движением, так и положением в пространстве. Соответственно мы говорим о *кинетической* и *потенциальной энергиях.*

Частица, находящаяся в гравитационном поле Земли, обладает потенциальной энергией, зависящей от ее высоты, причем чем выше частица находится, тем больше ее потенциальная энергия. Аналогично деформированная пружина обладает потенциальной энергией, зависящей от степени ее растяжения или сжатия. Расположенные рядом друг с другом заряженные частицы обладают потенциальной энергией вследствие электростатического

взаимодействия между ними; то же относится и к нейтральным атомам — в этом случае имеет место электростатическое взаимодействие между ядрами и электронами атомов.

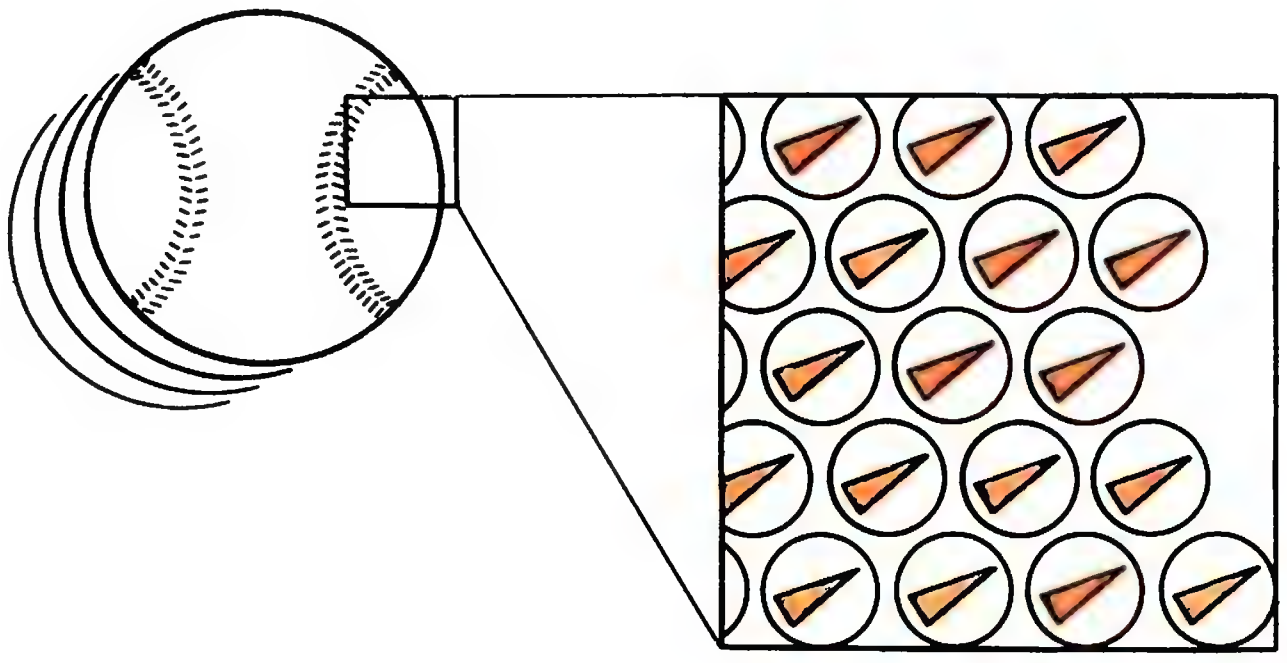
Движущаяся частица обладает кинетической энергией, причем чем быстрее она движется, тем больше энергия; покоящаяся частица не имеет кинетической энергии. Массивная, быстро движущаяся частица, скажем пушечное ядро (или, пользуясь современными реалиями, протон в ускорителе), обладает благодаря своему движению значительным запасом энергии.

Наиболее важное свойство *полной энергии* частицы (суммы ее потенциальной и кинетической энергии) — ее сохраняемость и неизменность в отсутствие действия внешних сил. В этом сущность *закона сохранения энергии*, ставшего одним из основных в физике после того, как в течение XIX в. выяснилась универсальность понятия энергии. Закон сохранения энергии объясняет движение «частиц» и в повседневной жизни — например, движение камня или мяча после бросания; он применим также к частицам атомных размеров (правда, при учете некоторых тонких ограничений, вносимых квантовой теорией). Закон сохранения энергии позволяет без труда объяснить, например, характер движения физического маятника: в процессе движения периодически происходит переход из потенциальной энергии в кинетическую и обратно. При этом маятник начинает свое движение из высшей точки отклонения, затем быстро проходит (обладая при этом высокой кинетической энергией) область низкой потенциальной энергии вблизи положения равновесия, а затем, все более снижая скорость, поднимается в противоположную высшую точку (точку поворота), где кинетическая энергия равна нулю, а потенциальная максимальна. Потенциальная и кинетическая энергия эквивалентны в том смысле, что каждая из них может легко переходить в другую; их сумма для изолированного объекта всегда остается неизменной.

Характерная и изначально присущая термодинамике особенность состоит в том, что эта наука имеет дело с очень большими совокупностями частиц. Оценить число частиц в них можно с помощью *числа Авогадро*, равного $6 \cdot 10^{23}$ — именно такое количество атомов содержится в 12 г углерода. (По случайному совпадению это число мало отличается от числа звезд в любой галактике в видимой части Вселенной.) Однако здесь для нас важно не точное значение числа Авогадро или точное число атомов в какой-либо системе, а тот факт, что в обычно встречающихся объектах содержится поистине гигантское число атомов. На первый взгляд может показаться удивительным, что наука обрела способность описывать свойства столь огромных систем частиц прежде, чем смогла объяснить свойства отдельных атомов. Причина этого кроется в самой основе термодинамики: термодинамические свойства системы — это *средние* значения, соответствующие очень большим (в статистическом смысле) совокупностям частиц. С такими усредненными свойствами больших совокупностей частиц, несомненно, проще иметь дело, чем с отдельными частицами, — аналогично, например, в человеческом обществе легче описывать черты группы потребителей или производителей какого-либо изделия, нежели отдельного человека. Любые индивидуальные особенности (которые специалисты, искушенные в атомной подоплеке термодинамики, называют *флуктуациями*) при этом сглаживаются и становятся относительно несущественными, если группа достаточно велика. Следует, однако, заметить, что число частиц в любом обычном объекте значительно превосходит число людей в любой стране, да и на всем земном шаре.

Энергия термодинамической системы (например, состоящей из молекул воды в обычном стакане, число которых в несколько раз превышает число Авогадро), равна сумме кинетических, а также потенциальных энергий всех частиц. Отсюда должно быть ясно, что эта полная энергия сохраняется (что по существу составляет важнейшую часть упрощенной формулировки первого начала термодинамики). Однако в термодинамической системе, состоящей из большого числа частиц, возникает новый вид движения, отсутствующий у отдельной частицы.

Рассмотрим кинетическую энергию совокупности частиц. Если вдруг окажется, что все частицы движутся в одном и том же направлении с одинаковыми скоростями, то вся систе-



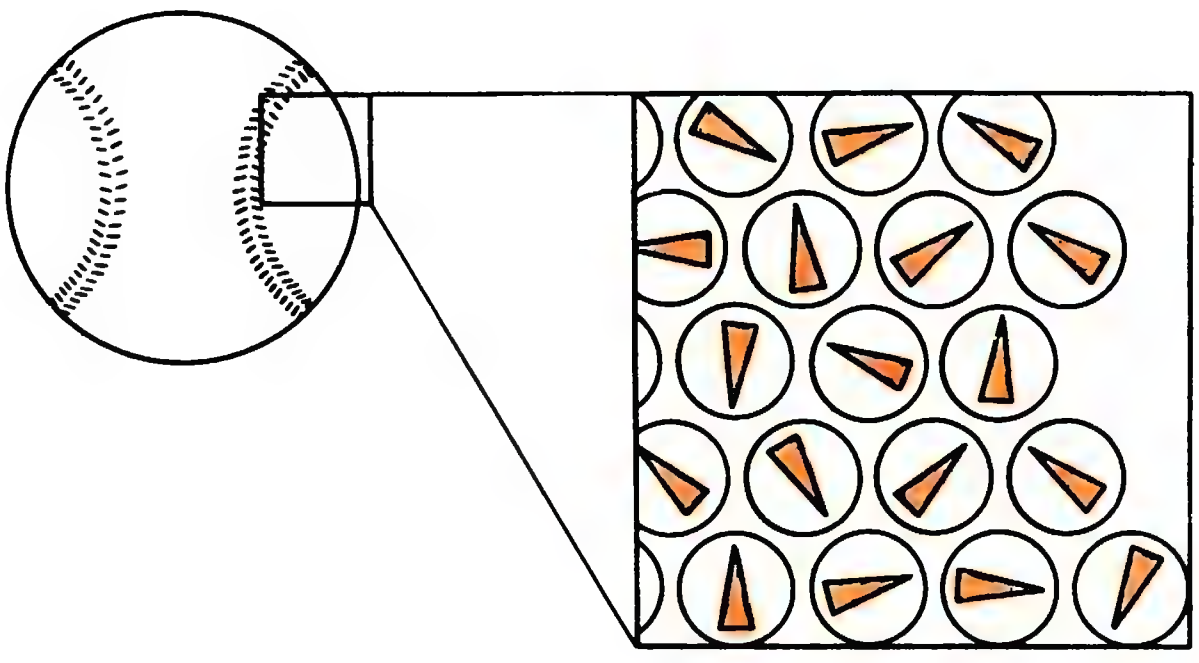
Частицы летящего мяча движутся *упорядоченно* (согласованно), т. е. находятся в состоянии упорядоченного возбуждения.

ма, подобно теннисному мячу, будет находиться в состоянии полета. Система ведет себя в этом случае аналогично одной массивной частице, и к ней применимы обычные законы динамики (такое движение называется движением *центра масс. — Перев.*).

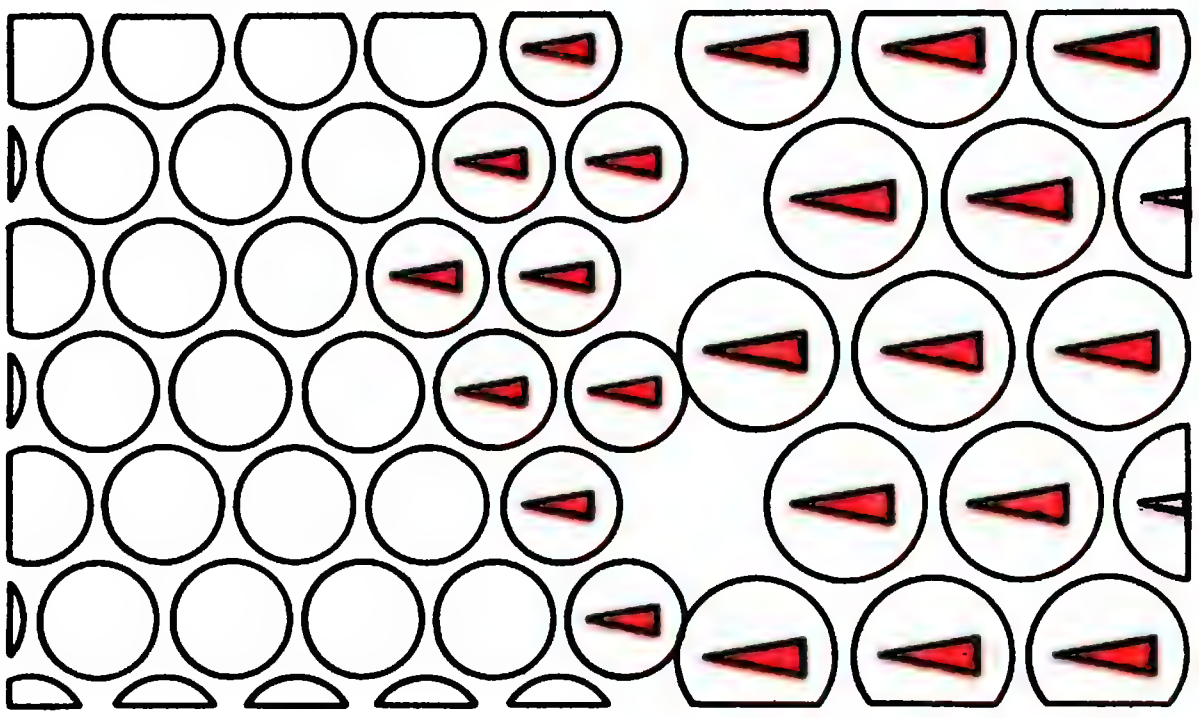
Существует, однако, и другой вид движения. Можно представлять себе, что частицы системы движутся не упорядоченно, а хаотически: *полная* энергия системы может быть той же самой, что и в первом случае, но теперь отсутствует результирующее движение, поскольку направления и скорости движения атомов беспорядочны. Если бы мы могли проследить за какой-либо отдельной частицей, то увидели бы, что она проходит небольшое расстояние вправо, затем, соударяясь с соседней частицей, смещается немного влево, снова соударяется и т. д. Основная черта этого вида движения состоит в отсутствии *корреляции* между движениями различных частиц; иными словами, их движения некогерентны (неупорядочены).

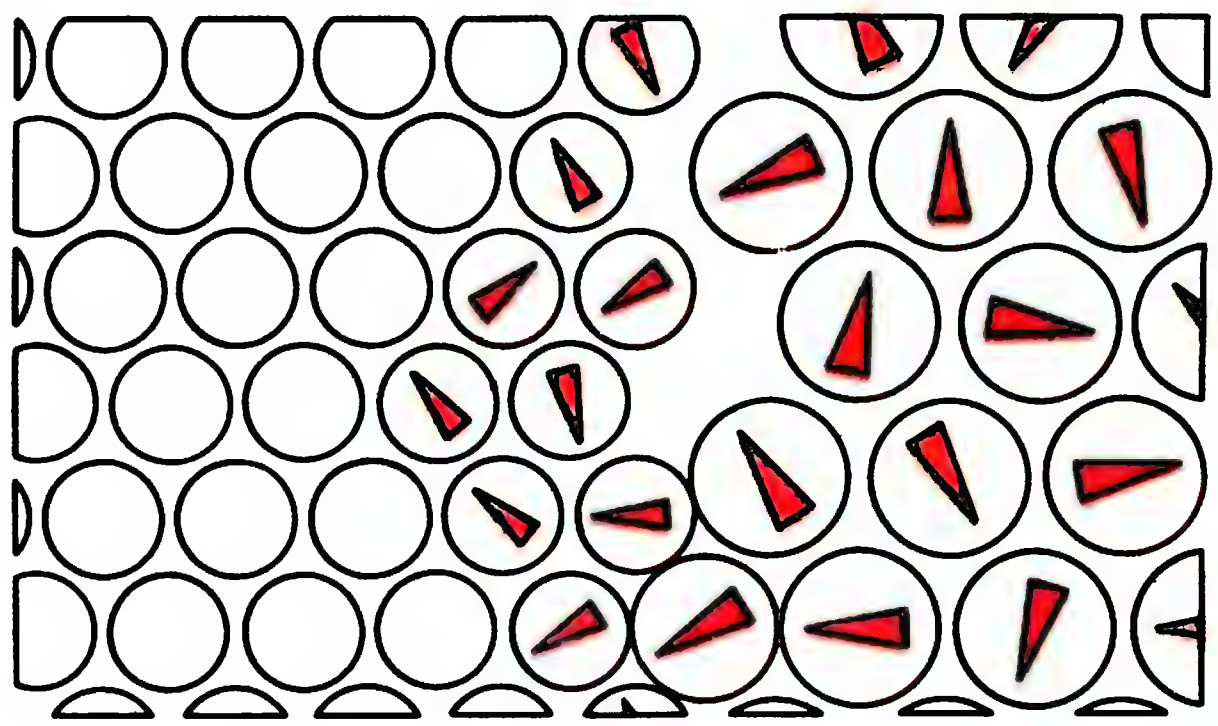
Описанное случайное, хаотическое, некоррелированное, некогерентное, неупорядоченное движение называется *тепловым движением*. Очевидно, понятие теплового движения неприменимо к отдельной частице, поскольку бессмысленно говорить о некоррелированном движении одной частицы. Иными словами, когда мы переходим от рассмотрения движения отдельной частицы к системам многих частиц и при этом возникает вопрос о наличии корреляций в их движениях, мы по существу переходим от обычной динамики в новую область физики, которая называется *термодинамикой*. Такое расширение представлений значительно обогатило физику, в частности позволило понять механизм действия паровой машины, а также объяснить и использовать многие другие явления в природе и технике.

Итак, мы установили, что существует два вида движений частиц в сложных системах: движение может быть когерентным (упорядоченным), когда все частицы движутся согласованно («в ногу»), или, напротив, неупорядоченным, когда все частицы движутся хаотически. Познакомившись с первым началом термодинамики, мы убедились в том, что существует также два способа передачи энергии системе: посредством ее нагревания и посредством



То же количество энергии может быть запасено в покоящемся, но нагретом мяче. В этом случае частицы мяча находятся в состоянии *неупорядоченного* возбуждения. Такое случайное, несогласованное, хаотическое движение называется *тепловым*.





Работа предполагает перенос энергии с использованием *упорядоченного* движения частиц окружающей систему среды (слева). Частицы системы «усваивают» упорядоченное движение и могут (полностью или частично) «разбазарить» его на тепловое движение. Теплота означает перенос энергии с использованием *неупорядоченного* движения частиц окружающей среды (справа). Сталкиваясь с частицами системы, они вовлекают их в несогласованное тепловое движение.

совершения над ней работы. Оба этих факта можно объединить в следующие формулировки:

Совершая над системой *работу*, мы вынуждаем ее частицы двигаться *упорядоченно*; и наоборот, если система совершает работу над окружающей средой, она вызывает в ней упорядоченное движение.

При *нагревании* системы мы всегда вынуждаем ее частицы двигаться *неупорядоченно*; и наоборот, когда теплота переходит от системы к окружающей среде, в ней возникает неупорядоченное движение.

Различие между этими двумя способами передачи энергии показано на рисунках.

Поясним это на примерах. Пусть мы хотим изменить энергию куска железа массой 1 кг (он представляет собой кубик с ребром около 5 см). Одна из возможностей заключается в том, чтобы поднять его; при высоте подъема 1 м прирост *потенциальной* энергии образца составит около 10 Дж (см. приложение 1). В результате подъема мы переместили все атомы образца упорядоченно на расстояние 1 м. При этом энергия передается образцу посредством совершения *работы*, теперь она запасена в виде гравитационной потенциальной энергии всех атомов образца.

Пусть, далее, образец брошен в горизонтальной плоскости в каком-либо направлении. В этом случае возрастет *кинетическая* энергия всех его атомов, которые совершают также упорядоченное движение. Если все они движутся с одинаковой скоростью, равной, скажем, 4,5 м/с, то образец приобретет энергию 10 Дж. Энергия вновь была передана образцу посредством совершения *работы*, но теперь она запасена в виде кинетической энергии всех его атомов.

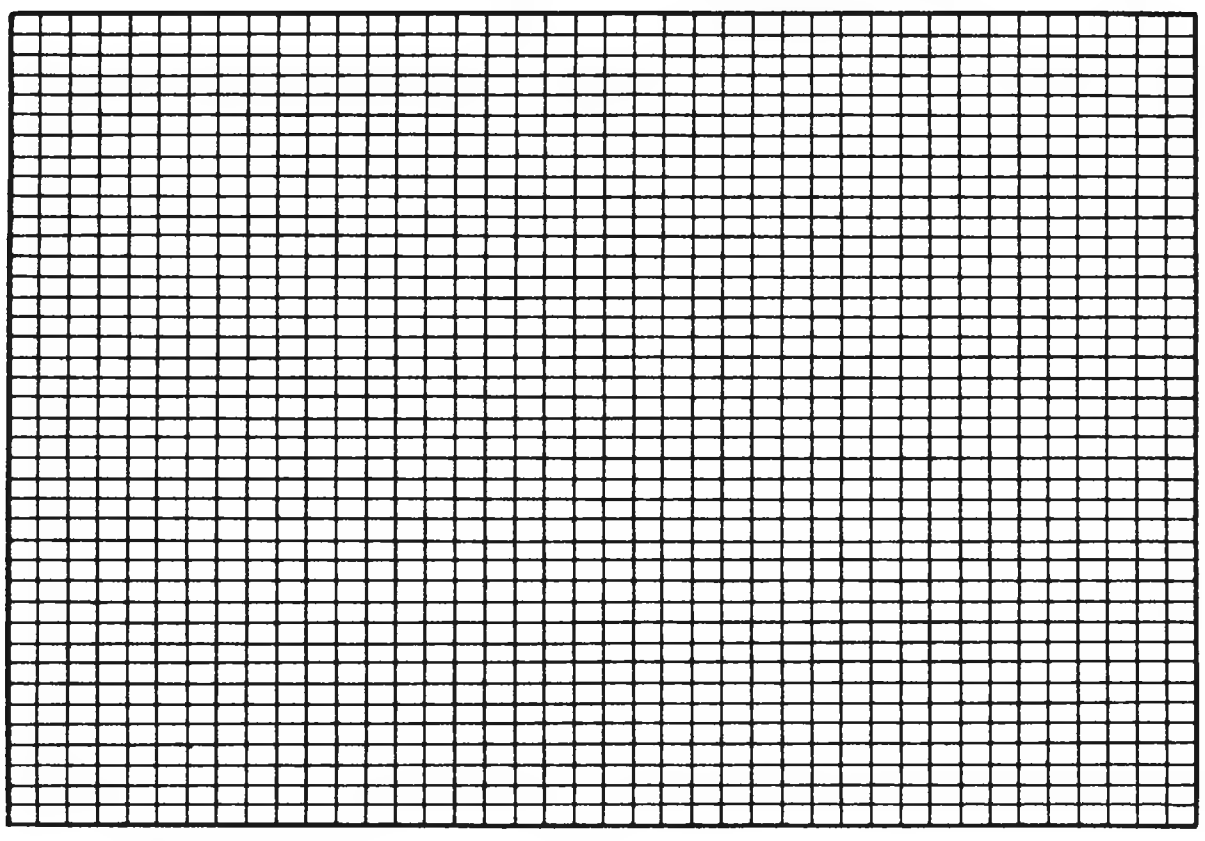
Пусть, наконец, мы помещаем образец в пламя и нагреваем (т. е. повышаем его темпера-

туру). Тем самым мы увеличиваем энергию образца, который, однако, остается в своем первоначальном положении и, очевидно, не двигается. Тем не менее если температура образца при этом поднимается всего лишь на 0,03°С, то сообщенная ему энергия достигнет уже известного нам значения 10 Дж. Теперь энергия запасена в форме энергии *теплового движения* атомов. По существу она вновь, как и ранее, запасена в виде кинетической и потенциальной энергии частиц, и только эта форма хранения энергии нас вообще должна интересовать. Однако в данном случае положения и скорости атомов не коррелированы друг с другом, и результирующее перемещение образца как целого отсутствует. Энергия передана образцу посредством *нагревания*, и это вызвало в образце неупорядоченное движение атомов.

Моделирование Вселенной

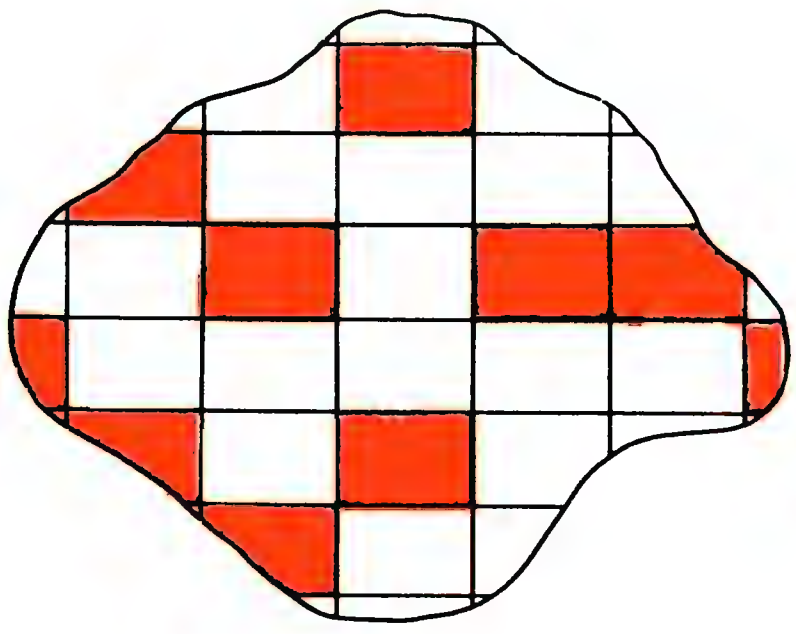
Вселенная в целом — объект достаточно сложный, однако в ней происходит много простых явлений. В дальнейшем нам целесообразно сосредоточить внимание на существенных чертах процессов, не отвлекаясь на многочисленные нюансы, которыми столь богата реальная действительность. Разумеется, всегда необходимо убедиться, что упрощение не искажает существенных особенностей явлений. Мы будем часто переходить от реальной Вселенной к ее простейшим моделям, имея в виду, что ход реальных процессов иногда настолько затемняется их последствиями, что их истинная природа остается скрытой. Обращаясь к той или иной модели Вселенной, мы будем называть эту модель «вселенной».

В дальнейшем мы будем использовать две простые модели Вселенной: вселенные Марк I (или II) и Марк III. *Вселенная Марк I* состоит из 1600 атомов [1]. Каждый атом может находиться в энергетически невозбужденном или возбужденном состоянии (последнее изображается на рисунках красным цветом). Если в возбужденном состоянии находится несколько атомов и какие-либо дополнительные указания отсутствуют, будем считать их движения некоррелированными. Таким образом, наличие нескольких затушеванных красным цветом прямоугольников в какой-либо области вселенной, моделирующей реальную систему, означает, что энергия системы запасена в форме теплового движения составляющих ее атомов. Если мы хотим указать, что движения группы атомов упорядочены, то изобразим эти атомы в виде красных стрелок, вытянутых в направлении движения. Еще

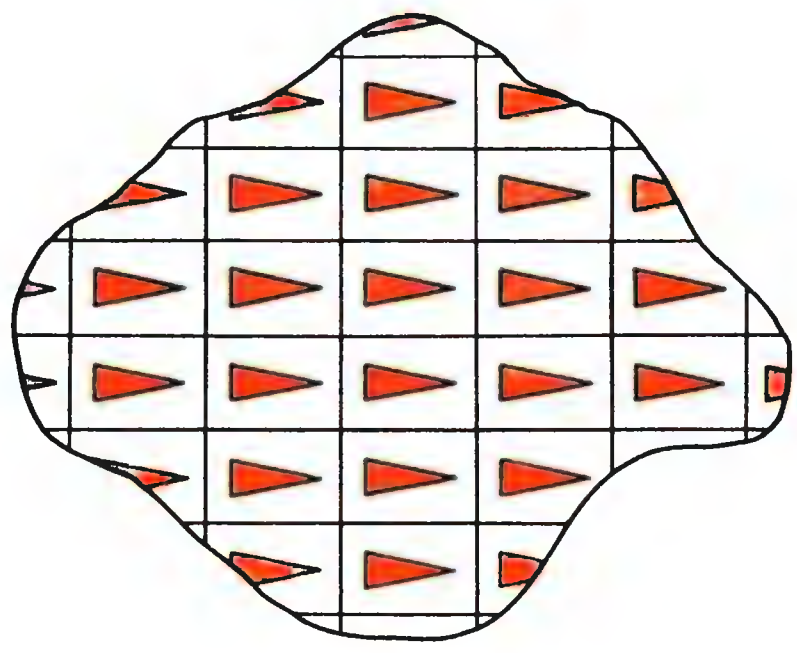


Вселенная Марк I. Каждый прямоугольник символизирует атом; их общее число равно 1600.

[1] Такой выбор не случаен: он связан с числом точек на графическом дисплее с низким разрешением, на который выводятся результаты в использованном нами компьютере. Приведенные ниже иллюстрации также получены с помощью компьютера; то же относится к некоторым вычислениям. Несколько простых программ приведены в приложении 3. Используя их, читатель сможет исследовать свойства вселенной в том порядке, в каком они будут постепенно разворачиваться.



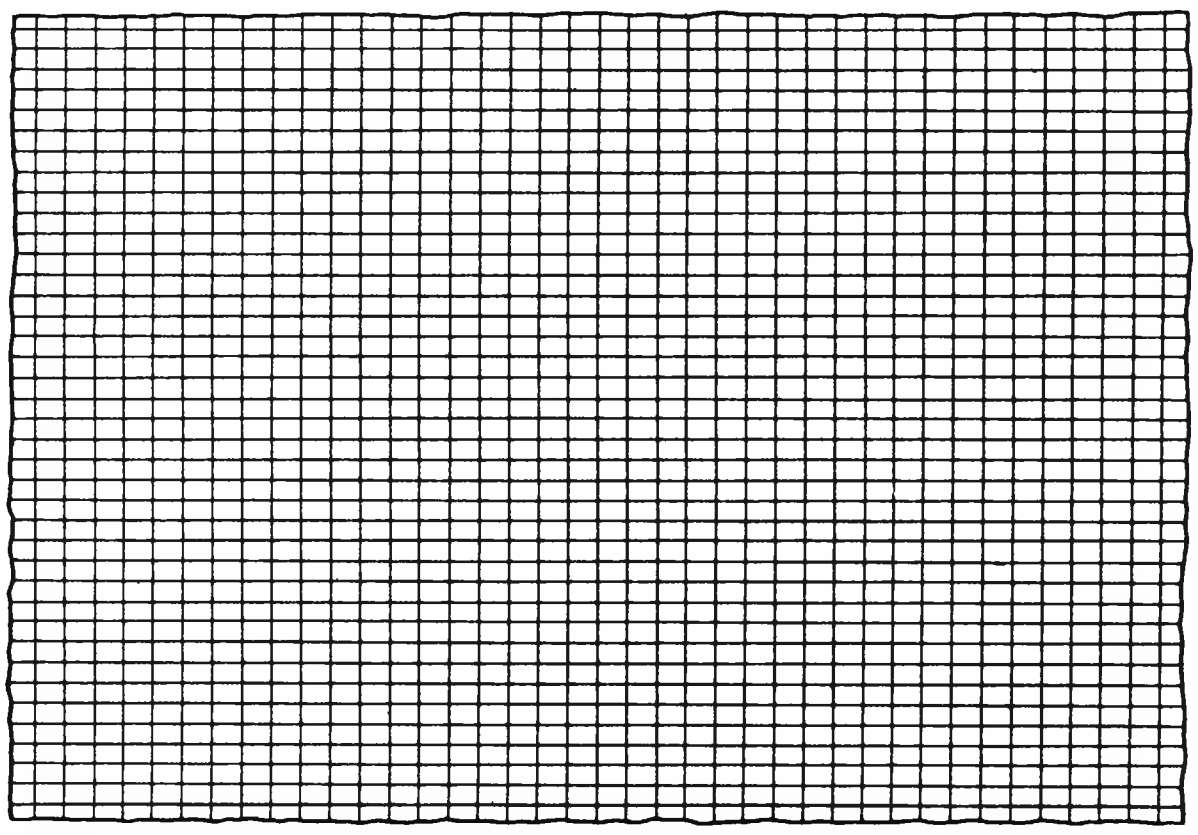
Каждый атом модельной вселенной, обладающий запасом энергии, называется возбужденным и обозначается прямоугольником красного цвета; невозбужденные атомы соответствуют незакрашенным прямоугольникам. Можно считать, что возбужденные атомы совершают несогласованные между собой колебания, причем энергии возбуждения всех таких атомов в точности совпадают.



Каждый атом модельной вселенной, обладающий запасом энергии и при этом коррелирующий свое движение с движениями других атомов (как, например, при равномерном прямолинейном движении), называется упорядоченно-возбужденным (обозначается красной стрелкой в прямоугольнике). Напомним, что каждый атом способен запасать лишь строго определенное количество энергии.

одно упрощающее предположение в модели Марк I состоит в том, что в ней каждый атом в возбужденном состоянии может обладать лишь единственным значением энергии, причем оно одинаково для всех атомов. (Можно считать, например, что энергия, необходимая для возбуждения атома, равна 1 Дж, что соответствовало бы энергии пушечного ядра размером с атом. Однако если сообщить атому водорода энергию, равную всего лишь 10^{-18} Дж, он распадется на составные части, ядро и электрон. Для наших целей фактическое значение энергии возбуждения в основном не важно; поэтому, чтобы иметь дело с чем-то конкретным, можно принять простейшее значение; в противном случае можно оставить это значение неопределенным.)

Вселенная Марк II по своим свойствам совпадает со вселенной Марк I, за одним лишь исключением: число атомов в ней бесконечно велико. Мы по-прежнему можем изображать атомы с помощью 1600 квадратиков, однако теперь это лишь крохотная часть всей вселен-



Вселенная Марк II во всех отношениях сходна со вселенной Марк I, но обладает бесконечно большим числом тождественных атомов.

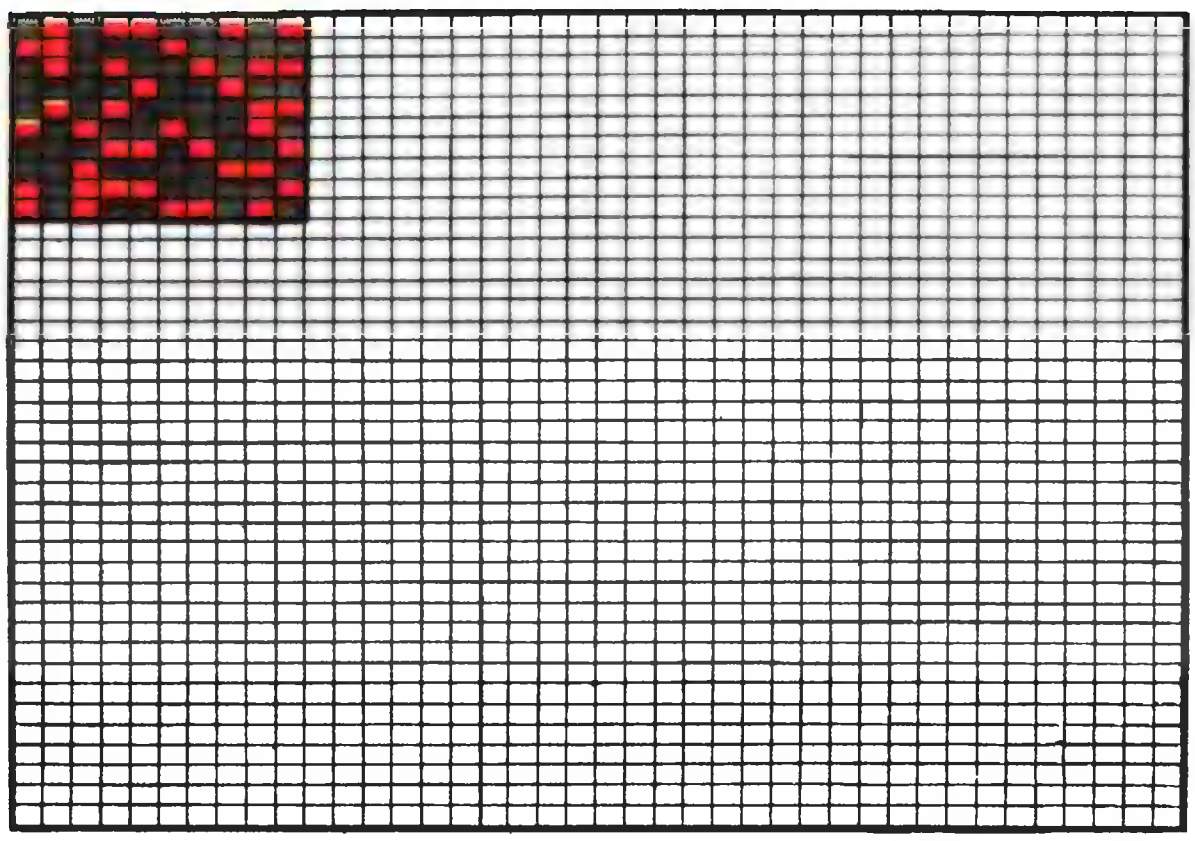
Вселенная Марк III значительно сложнее: в ней имеются всевозможные виды атомов, объединенные в сложные структуры. Тем не менее, на фундаментальном уровне процессы, идущие в этой вселенной, не сложнее тех, что проходят во вселенных Марк I и Марк II. (Фото Уильяма Гэрнетта.)

ной. Именно такую вселенную мы используем в качестве модели термостата, о котором говорилось в гл. 2; она представляет собой неисчерпаемый «источник» и бесконечно емкий «сток» для энергии.

Вселенную Марк III мы пока будем держать в резерве; она содержит более сложные элементы, например атомы с различными значениями энергий возбуждения, различные виды самих атомов, цепочки или другие объединения атомов и т. п. (в этой вселенной могут даже встретиться люди).

Займемся теперь вселенной Марк I и посмотрим, что нам удастся выяснить относительно происходящих в ней изменений. Единственное ограничение, которое мы при этом наложим, сводится к требованию сохранения энергии во вселенной в целом, так что число возбужденных атомов остается неизменным. Предположим далее, что каждый атом может передавать возбуждение своему соседу и соответственно получать от него энергию (естественно, при этом предполагается, что данный атом находился в невозбужденном состоянии, а его сосед — в возбужденном). Напомним, что по условию каждый атом может быть либо возбужден, либо нет; состояние частичного или «сверхвозбуждения» (более чем одно возбуждение в расчете на атом) исключается.

Рассмотрим модель реального процесса, происходящего во вселенной. Будем считать, что закрашенная область в верхнем левом углу рисунка изображает один кусок металла, а остальная часть — другой. Тогда возбужденное состояние (красные квадраты) соответствует атому, который интенсивно колеблется относительно среднего положения, а невозбуж-



Начальное состояние вселенной Марк I, моделирующее тепловой контакт двух кусков металла. В большем куске (система 2, состоящая из незакрашенных прямоугольников) нет ни одного возбужденного атома; вся энергия вселенной сосредоточена в меньшем, но нагретом куске (система 1 — в верхнем левом углу). Используя формулу, приведенную далее (с. 63), можно подсчитать, что температура системы 1 равна 2,47 (в безразмерных единицах), а системы 2 — нулю.

денное — атому, находящемуся в покое. Процесс передачи возбуждения состоит в том, что колеблющийся атом, сталкиваясь с покоящимся, сообщает ему энергию, за счет которой покоящийся атом начинает колебаться. Очевидно, подобная передача состояния возбуждения носит вполне случайный характер, и потому возбужденное состояние случайным образом «кочует» по решетке, переходя от одного атома к другому.

Наиболее интересная черта в описании поведения модельной вселенной (а при соответствующем обобщении — и реальной Вселенной) состоит в том, что ее *свойства определяются минимальным числом законов*. Пока единственное принятое нами ограничение сводится к сохраняемости состояния возбуждения (и соответствующей ему энергии. — *Перев.*). Мы допускаем ничем не ограниченную подвижность атомов в любом направлении. Однако даже при столь легком воздействии вселенная обнаруживает определенные свойства. Те же свойства можно *придумать,* наложив соответствующие ограничения или введя «правила» — например, считая, что передача энергии от одного атома к другому может происходить лишь строго определенным образом. Однако оказывается, что подобные правила совершенно излишни — их устраняет «бритва Оккама»[1].

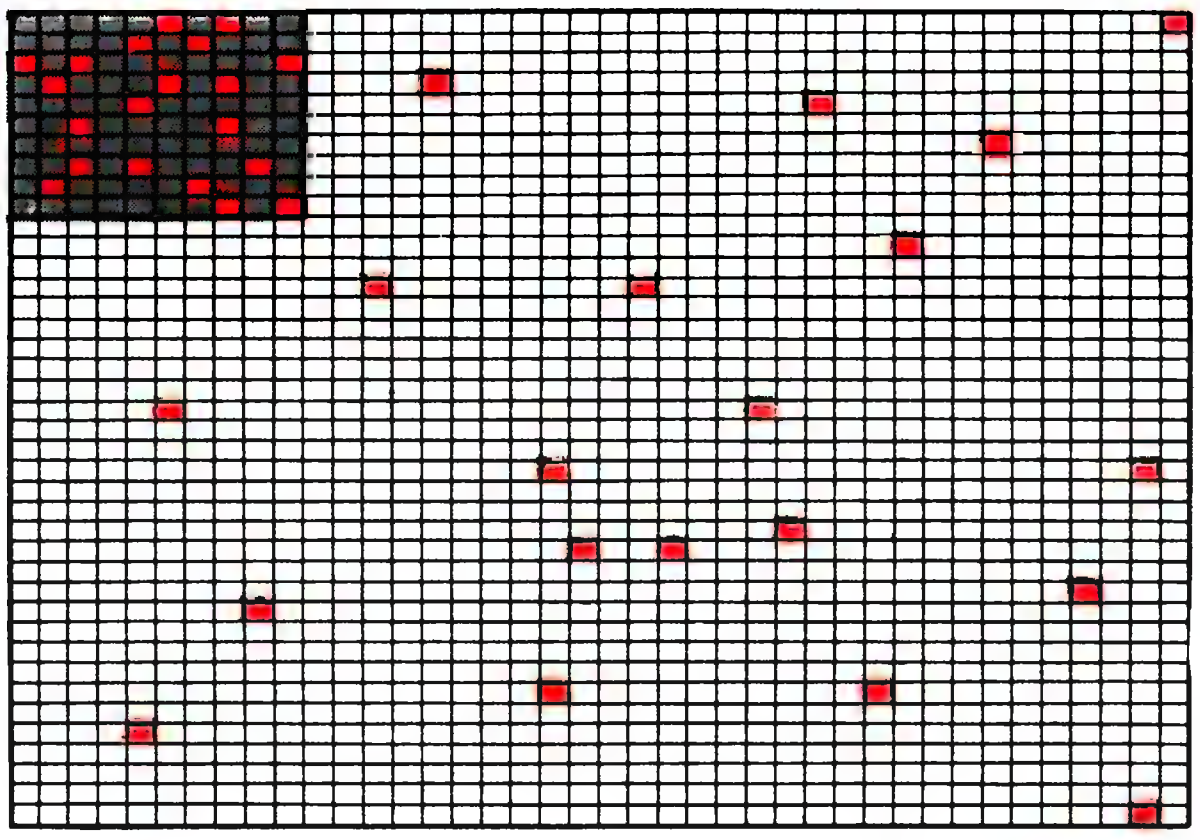
Предположим, что во вселенной создалось такое расположение возбужденных атомов, какое изображено на рисунке. Это соответствует тому, что в системе 1 (первый кусок металла в верхнем левом углу) запасено большое количество энергии в форме теплового движения, тогда как в системе 2 (второй кусок металла — остальная часть рисунка) запаса энергии вообще нет (разумеется, без учета энергии покоя. — *Перев.*). Что произойдет дальше?

При колебаниях атомы системы 1 соударяются друг с другом, так что любой из них может передать свою энергию любому из своих соседей. Если это произойдет, то один из атомов перейдет в невозбужденное состояние, а другой соответственно — в возбужденное. Вновь возбужденный атом сам совершает теперь колебания, соударяясь с соседями и таким образом обмениваясь с ними энергией. При этом состояние возбуждения (и соответствующая ему энергия), «бесцельно» блуждая по системе, может подойти в конце концов к одной из ее границ.

На границе, где соприкасаются между собой системы 1 и 2, описанный процесс передачи происходит точно так же, как внутри самой системы 1. Возбужденный атом, расположенный на краю системы 1, может испытать соударение с атомом, расположенным на краю системы 2, и таким образом возбудить его. В свою очередь этот (и другие) возбужденный

---

[1] Автор имеет в виду известный в науке принцип «Сущности не следует умножать без необходимости», выдвинутый Уильямом Оккамом, английским философом-схоластом периода позднего средневековья (под «сущностями» подразумеваются понятия, не сводимые к интуитивному знанию и не поддающиеся опытной проверке). — *Прим. перев.*

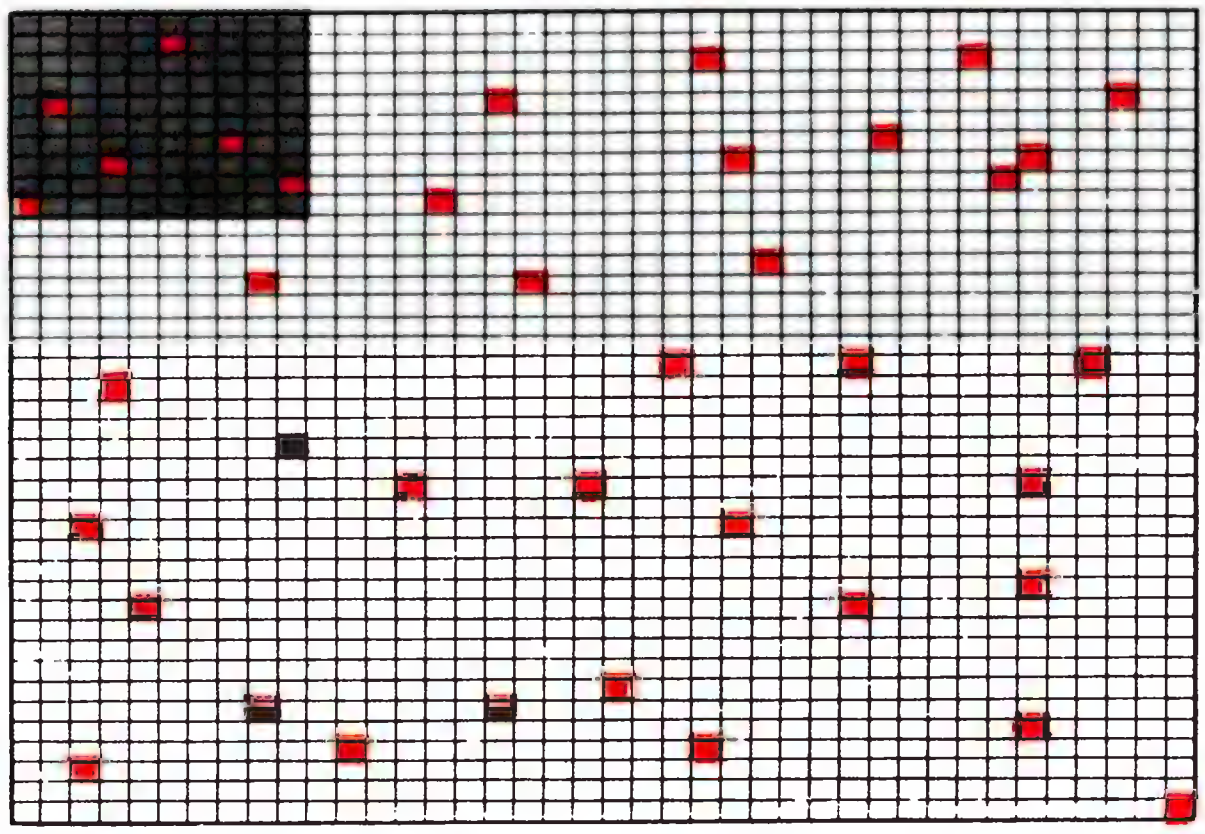


Через некоторое время в результате соударений атомов энергия распределяется между ними более равномерно. В малом куске (системе 1) все еще сохраняется более высокая доля возбужденных атомов, чем в большом (системе 2), так что он остается более нагретым (температуры систем 1 и 2 равны соответственно 0,72 и 0,23).

атом соударяется со своими соседями, и энергия поступает в систему 2, распространяясь далее по ней случайным образом. При этом возникает тепловое движение атомов в системе 2 — очевидно, за счет его прекращения в системе 1. Мы говорим, что система 2 *нагревается* системой 1, тогда как система 1 при этом охлаждается.

Каким будет конечное состояние вселенной? Для внимательного наблюдателя, следящего за *всеми* атомами, никакого конечного состояния вообще *не существует*, поскольку состояние возбуждения будет переходить от одного атома к другому и таким образом вечно мигрировать по вселенной, так как нет причин, по которым этот процесс мог бы оборваться. Однако для очень удаленного от вселенной наблюдателя, не различающего движений отдельных атомов, будет существовать *кажущееся* конечное состояние[1]. Такой наблюдатель называется *термодинамическим*. Это состояние, в котором термодинамическому наблюдателю кажется, что все изменения закончились, достигается при *равномерном распределении* состояния возбуждения по вселенной.

Приведенные три рисунка показывают, каким образом во вселенной достигается состояние, которое правильно было бы назвать не конечным, а *стационарным*. В этом состоянии отдельные атомы, как обычно обмениваются своими возбуждениями, однако с точки зрения удаленного наблюдателя, различающего только средние величины, подобное перераспреде-



В дальнейшем соударения атомов приводят к равномерному распределению энергии. Кое-где могут возникать небольшие скопления энергии, называемые *флуктуациями*, однако в среднем доля возбужденных атомов в меньшем куске металла совпадает с долей таких атомов в большем куске. Поэтому температуры систем 1 и 2 также совпадают и равны 0,27, а сами системы находятся в состоянии *теплового равновесия*.

[1] Напомним, что именно существование такого состояния фактически постулируется нулевым началом термодинамики (см. гл. 2); соответствующее состояние равновесия с точки зрения микроскопической структуры является динамическим (подробнее см. гл. 4). — *Прим. перев.*

ление энергии ничего не меняет во вселенной. Таким образом, как видно, процесс соударений, ведущий к миграции энергии по вселенной, в конечном счете приводит к распространению, или рассеянию, энергии. После того как энергия однородно рассеивается по всей доступной вселенной, полученное состояние остается далее неизменным.

Строго говоря, последнее замечание не вполне соответствует истине, так как случайное блуждание состояния возбуждения по вселенной может столь же случайно привести, например, к накоплению этого возбуждения в системе 1 (при этом все атомы в системе 2 останутся невозбужденными). Однако даже во вселенной, насчитывающей всего 1600 атомов, вероятность такого перераспределения очень мала (в этом можно убедиться, воспользовавшись одной из приложенных компьютерных программ). В реальной же Вселенной, где каждая система состоит из атомов, количество которых порядка числа Авогадро, вероятность подобного события становится настолько малой, что ею можно просто пренебречь. Отсутствие правил, ограничивающих масштабы доступной области рассеяния энергии, делает этот процесс необходимым.

Температура

Прежде чем придать этому наблюдению законченную форму, отметим, что мы вплотную приблизились к пониманию смысла *температуры*. Мы только что видели, что естественным следствием рассеяния энергии является нагревание системы 2 системой 1; при этом результирующий перенос энергии продолжается до тех пор, пока в среднем энергия не распределится равномерно по всем доступным атомам. Отметим одно существенное обстоятельство. Когда состояние возбуждения равномерно распределено по всем атомам, система 2 обладает большей *энергией*, чем система 1, так как в системе 2 больше атомов, а следовательно, при равномерном распределении состояний возбуждения больше и возбужденных атомов. Однако *отношение* числа возбужденных атомов к числу невозбужденных одинаково в обеих системах.

Все эти рассуждения согласуются с обычным здравым смыслом относительно понятий «холодного» и «горячего», если рассматривать отношение числа возбужденных атомов к числу невозбужденных как показатель *температуры*. Во-первых, нам известно, что энергия в форме теплоты переходит из области с более высокой температурой к области с более низкой температурой, и, как видим, система 1 (имеющая первоначально более высокую «температуру» чем система 2) действительно нагревает систему 2. Во-вторых, стационарное состояние, при котором отсутствует результирующий поток энергии между двумя системами, соответствует одинаковым «температурам», а не одинаковым полным энергиям. Наконец, температура служит мерой только *неупорядоченного* движения частиц, являясь таким образом именно термодинамическим (в отличие от простого механического) свойством системы многих частиц. Совершенно нелепо, например, интересоваться температурой одной частицы. Когда мы говорим, что мяч теплый, имеется в виду, конечно, возбуждение составляющих его частиц, а не всего мяча, рассматриваемого как одно тело.

Температура проявляется в отношении числа возбужденных атомов к числу невозбужденных, и чем выше это отношение, тем выше и температура — такая трактовка сохраняет силу и в реальной Вселенной, где высокие температуры соответствуют системам, большая доля частиц которых находится в возбужденных состояниях. Еще раз подчеркнем резкое отличие между температурой системы и ее энергией: система может иметь большую энергию, но низкую температуру. Например, очень большая система может содержать малую долю возбужденных атомов и, следовательно, быть холодной. Однако общее число атомов системы может быть столь велико, что сумма их энергий окажется большой, и, таким образом, система будет обладать значительной энергией. Так, океаны на Земле, несмотря на низкую температуру воды в них, являются хранилищами практически неограниченного количества энергии. Энергия системы зависит от размеров системы, а

температура — нет (это типичные примеры экстенсивной и интенсивной термодинамических величин. — *Перев.*).

Заметим, что понятие температуры вошло в термодинамику чисто эмпирическим путем, и было бы чудом, если бы классическое определение в точности совпало численно с отношением числа возбужденных атомов к числу невозбужденных. Самое большее, на что можно было бы рассчитывать, — это то, что при возрастании температуры в обычном эмпирическом смысле возрастает также температура в микроскопическом смысле. Однако нельзя предполагать, что они будут возрастать совершенно одинаково: например, температура может возрастать не линейно, а как квадрат (или как какая-либо другая возрастающая функция) указанного отношения числа возбужденных атомов к числу невозбужденных.

Мы убедились, что в процессе изучения к.п.д. двигателей классическая термодинамика установила нижнюю границу температуры, а именно: в ней утверждается существование (и недостижимость) абсолютного нуля температуры. Следовало бы ожидать, что с точки зрения микроскопического подхода этому значению соответствует полное отсутствие возбужденных атомов в системе (например, как это имеет место в системе 2 на рисунке на с. 60). Поскольку число возбужденных атомов не может быть меньше нуля, микроскопический подход к понятию температуры прекрасно согласуется с классическим в вопросе о нижней границе температуры. Это лишь один из примеров того, как интерпретация на уровне атомов прямо приводит к объяснению выводов, полученных в классической теории.

Оказывается, что термодинамическое и микроскопическое понятия температуры совпадают во всех отношениях, если температура связана с отношением числа возбужденных атомов к числу невозбужденных следующим образом:

$$\text{Температура} = A / \ln \left(\frac{\text{Число невозбужденных атомов}}{\text{Число возбужденных атомов}} \right),$$

где A — некая постоянная, зависящая от энергии возбуждения атома. При таком определении температура возрастает, если возрастает отношение числа возбужденных атомов к числу невозбужденных, и обращается в нуль при отсутствии возбужденных атомов; наконец, здесь применимы все термодинамические выражения, связывающие температуру, энергию и энтропию. Если для удобства положить постоянную A равной единице, то

Флуктуации температуры двух кусков металла: зеленые точки относятся к большому куску, оранжевые — к малому. При вычислениях предполагалось, что всего во вселенной 100 возбужденных атомов, причем состояние возбуждения с течением времени случайным образом переходит от одного атома к другому. Следует обратить внимание на то, что в большой системе, насчитывающей 1500 атомов, флуктуации слабее. Температуры обеих систем флуктуируют относительно одних и тех же средних значений. В системах обычного (макроскопического) размера флуктуации пренебрежимо малы.

значение температуры, определяемое введенным соотношением, будет безразмерным (можно было бы, как это показано в приложении 2, выбрать A в единицах кельвинов, однако в данном случае это приводит к неоправданному усложнению).

С помощью этой формулы (для соответствующих значений числа возбужденных и невозбужденных атомов) можно приписать конкретные значения температуры состояниям вселенной, изображенным на рисунках (с. 60—61). Важно отметить, что температуры систем 1 и 2 сходятся к некоему значению, промежуточному между их начальными значениями. Достигнув равенства температур, системы останутся в этом состоянии навсегда (если пренебречь случайными флуктуациями). Используя программу для компьютера, можно изучить влияние флуктуаций. Иногда флуктуации достигают больших значений, особенно в малых системах (их наличие проявилось бы в виде случайных скачков системы от холодного состояния к горячему, и наоборот — вокруг какого-то среднего значения); именно этот случай имеет место для части вселенной, называемой системой 1. В значительно больших системах флуктуации температуры в состоянии термодинамического равновесия оказались бы намного слабее; в предельном случае бесконечной системы флуктуации фактически вообще бы отсутствовали.

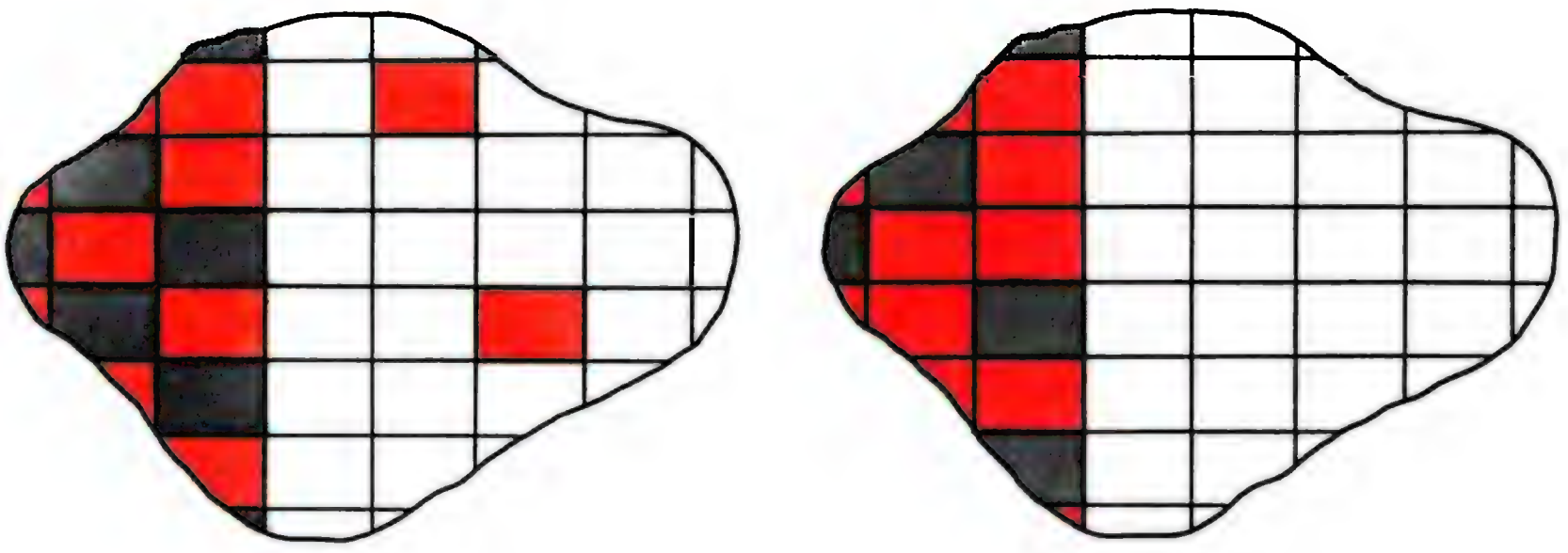
Направление естественных изменений

Вполне естественным путем, не вводя дополнительных правил и не накладывая жестких искусственных ограничений, мы пришли к объяснению направления по крайней мере одного естественного процесса. Мы как бы непроизвольно натолкнулись на одно из проявлений второго начала термодинамики. Предполагая лишь, что сталкивающиеся атомы случайным образом передают друг другу свою энергию, мы смогли объяснить целый класс явлений, происходящих в мире. По существу именно толкование хаотического характера распределения энергии как «движущей силы», вызывающей ненаправленные изменения, и составляет основу нашего дальнейшего повествования. Второе начало указывает на последствия, к которым, с точки зрения внешнего наблюдателя, приводит способность энергии к рассеянию.

Предварительная «рабочая» формулировка второго начала, основанная на поведении отдельных атомов, может звучать так: *энергия стремится рассеяться.* (По мере накопления информации мы будем уточнять эту формулировку.) Указанное свойство энергии отнюдь не является *целенаправленным*; оно просто обусловлено механизмом обмена энергией между частицами при их взаимных столкновениях. Это свойство отражает неограниченную свободу, а не «принуждение».

Пока мы видели лишь «верхушку айсберга» процессов, которые сопровождают любое естественное изменение. Однако с каждой главой этой книги мы будем все глубже понимать, что простая идея о рассеянии энергии позволяет объяснить все изменения, происходящие в этом необычном мире (даже столь сложные, как самоорганизация, см. гл. 8 и 9. — *Перев.*). Поняв, что энергия постоянно рассеивается, мы приходим к осознанию причин всех изменений в природе. Теперь нам более очевидно, что второе начало термодинамики — это всего лишь комментарий к явлениям, в сущности более простым, чем те, что описываются первым началом. Действительно, первое начало термодинамики устанавливает существование *понятия* энергии, смысл которого тем не менее остается неуловимым даже после введения понятий кинетической и потенциальной энергий; фактически так и остается неясным, что же они означают. Возможно, эта неуловимость и должна быть свойственна понятию энергии — одному из самых фундаментальных в природе. С другой стороны, во втором начале термодинамики энергия рассматривается как вполне определенный объект, и речь в нем идет лишь о ее рассеянии. Если нам так и не удалось в полной мере познать природу энергии, то понять процесс ее рассеяния сравнительно несложно.

Интерпретация второго начала, которую мы здесь отчасти рассмотрели, связана с формулировкой Клаузиуса, которая отрицает возможность самопроизвольного перехода

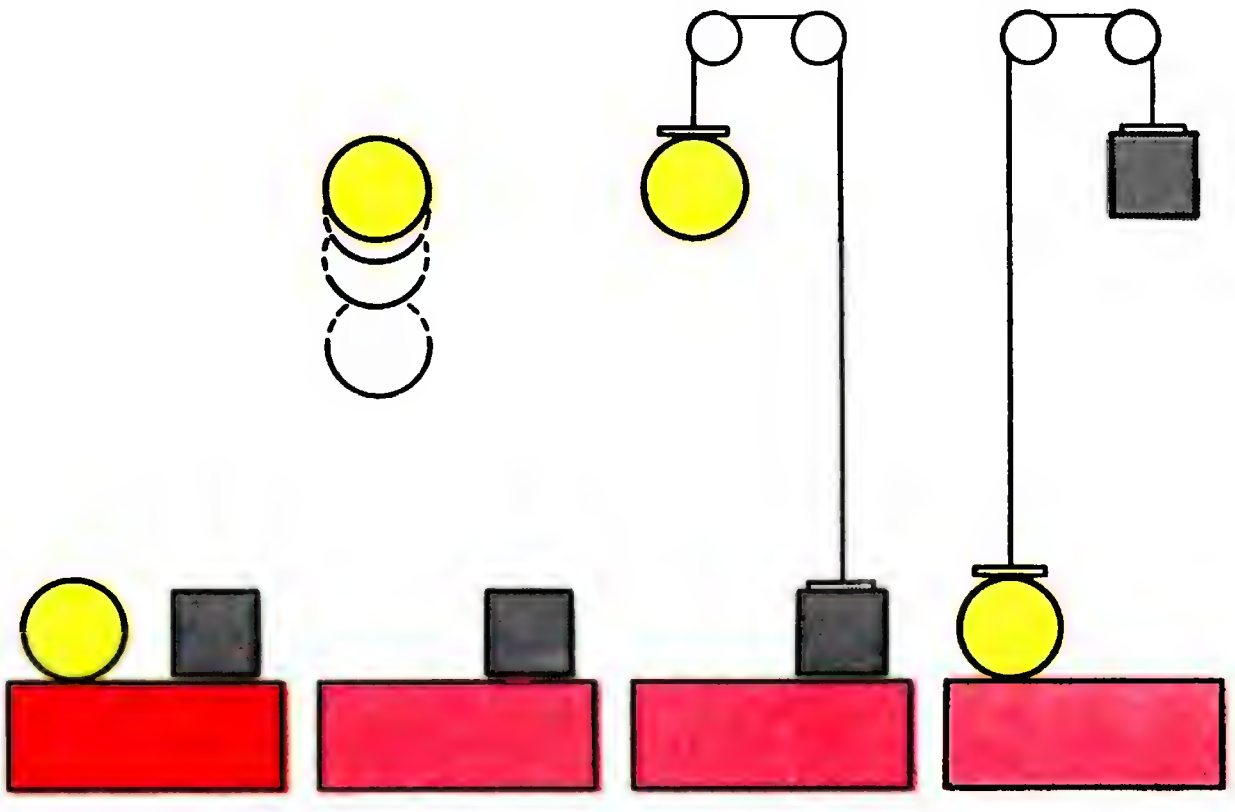


Переход энергии в область вселенной, уже обладающую более высокой долей возбужденных атомов, весьма маловероятен. В этом состоит микроскопическая основа второго начала термодинамики в формулировке Клаузиуса.

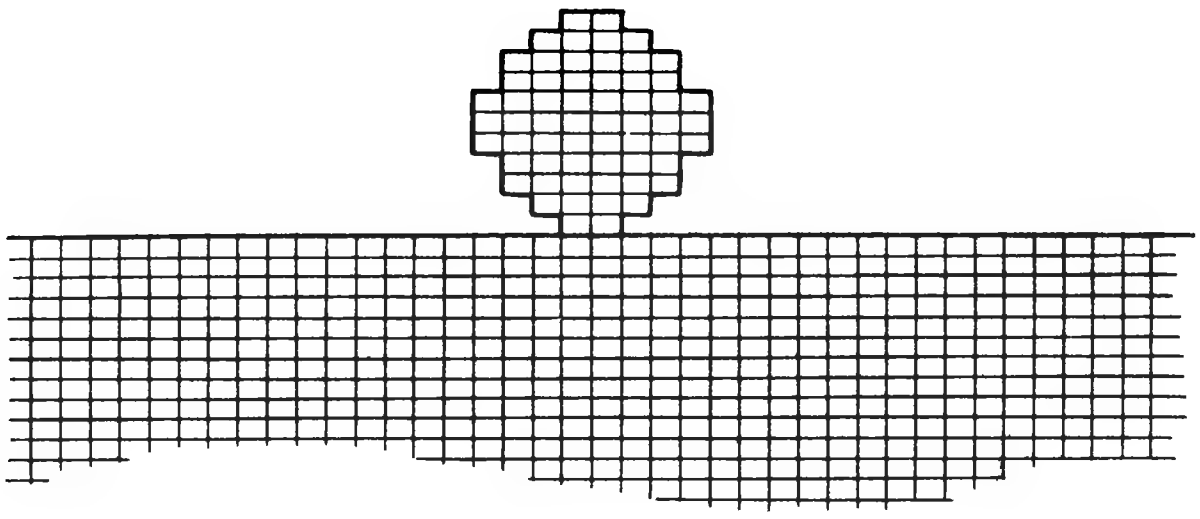
теплоты в направлении против градиента температур. Интерпретация этого закона на основе рассеяния энергии просто утверждает, что энергия *могла* бы случайным образом мигрировать так, что в конечном итоге накопилась бы в области, где уже существует более высокая доля возбужденных атомов. Однако событие это столь маловероятно, что им можно полностью пренебречь. Но как в таком случае трактовать формулировку второго начала, данную Кельвином, т. е. как связать рассеяние энергии с переходом теплоты в работу?

Чтобы глубоко осмыслить процесс взаимного перехода теплоты и работы, необходимо помнить о различии между ними: работа предполагает упорядоченное движение, тогда как теплота — неупорядоченное. Микроскопическое обоснование наличия асимметрии в их взаимном преобразовании можно дать, рассмотрев хорошо знакомый всем пример.

Проследим за мячом, отскакивающим от подставки. Всем известно, что рано или поздно мяч останавливается. Нет никаких свидетельств, что когда-либо удавалось наблюдать обратный процесс, при котором покоящийся мяч начал бы спонтанно подпрыгивать, поднимаясь все выше и выше. Такой ход процесса противоречил бы утверждению Кельвина; это видно, в частности, из следующего рассуждения. Допустим, мы остановили мяч в верхней точке в один из его подскоков и закрепили на подвижных блоках, а затем дали ему возможность спуститься к подставке. В таком случае нам удалось бы превратить его энергию в работу, причем эта энергия появилась (по условию) благодаря тому, что была нагрета поверхность, на которой мяч лежал в начале опыта (заметим, что мы не ставим здесь под сомнение применимость первого начала термодинамики и вновь используем



Действия, необходимые для получения работы от прыгающего мяча. На левом рисунке мяч и груз покоятся на нагретой подставке. Далее мяч подскакивает вверх за счет энергии, запасенной в тепловом движении частиц подставки. В верхней точке полета мяч подхватывают и прикрепляют к грузу с помощью шнура. При последующем падении тяжелого мяча происходит подъем груза. Результирующий процесс сводится, таким образом, к подъему груза (т. е. совершению работы) за счет некоторого количества теплоты, что противоречит второму началу термодинамики в формулировке Кельвина.



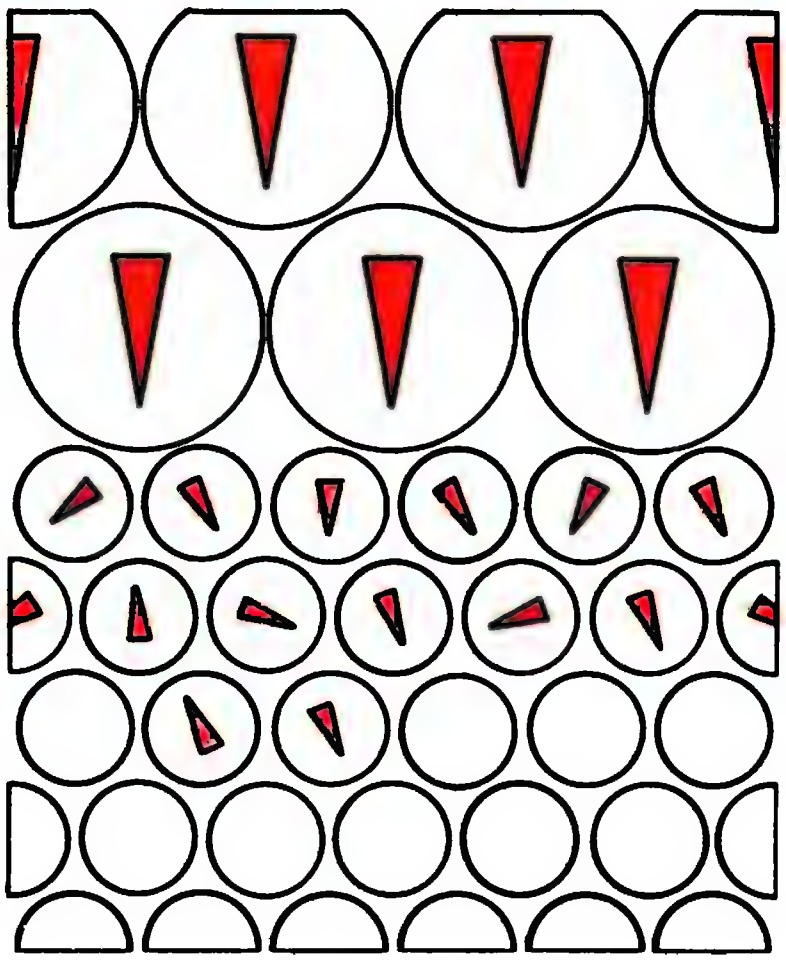
Модельное изображение прыгающего мяча и вселенной.

идею машины Джека Роуга). Таким образом нам удалось бы преобразовать теплоту в работу, причем мяч вернулся бы в исходное состояние. Однако подобная возможность исключается вторым началом в формулировке Кельвина. Поэтому если можно воспользоваться представлением о рассеянии энергии, чтобы объяснить, почему не встречается достоверных сообщений о мячах, самопроизвольно начинающих подпрыгивать на большую высоту, то мы можем считать, что и Кельвин, и Клаузиус нас «не подведут».

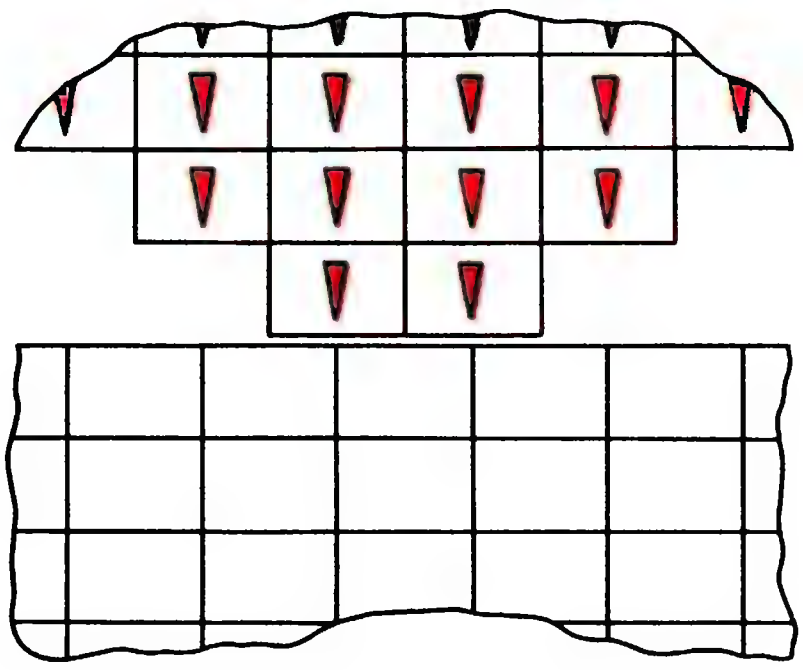
Прыгающий мяч состоит из огромного количества упорядоченно движущихся атомов. Это множество атомов дружно движется вверх, потом замедляется, меняет направление и затем столь же дружно движется вниз. Если мяч нагрет, атомы обладают дополнительной энергией, связанной с тепловым движением, однако сейчас нас это не должно беспокоить. Движение мяча во вселенной можно описать с помощью модели, изображенной на рисунке.

При соударении мяча с поверхностью стола энергия начинает переходить от одной группы атомов к другой (а также между атомами, принадлежащими одной и той же группе). В результате атомы мяча изменяют направление движения, удаляясь от поверхности стола и поднимаясь вверх. При этом их кинетическая энергия переходит в потенциальную; мяч постепенно останавливается, затем поворачивает и вновь падает на стол.

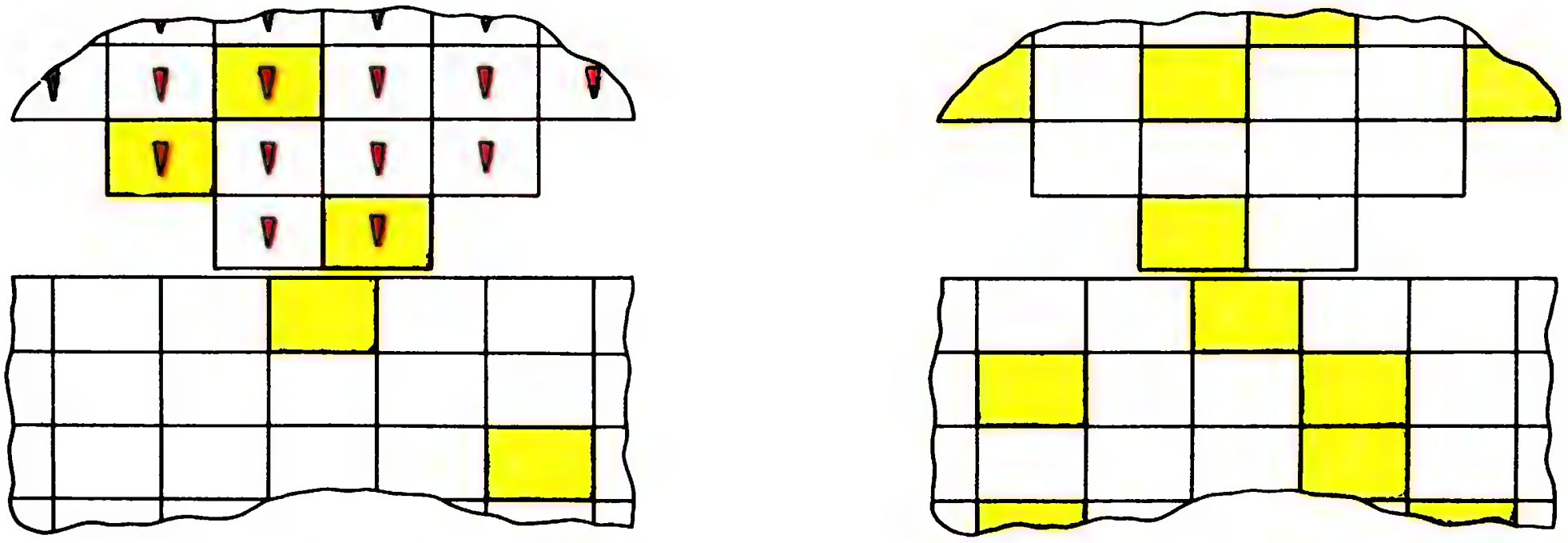
Однако не вся кинетическая энергия, которой мяч обладал непосредственно перед столкновением, сохраняется в форме энергии упорядоченного движения. Часть этой энергии «выплескивается» из мяча, когда его атомы приходят в контакт с атомами стола; кроме того, часть оставшейся в мяче энергии вызывает хаотическое движение атомов по различным направлениям. Каким образом это может происходить даже при лобовом столкновении, показано на рисунке; очевидно, что если обычному («макроскопическому») наблю-



Момент соударения мяча с подставкой. На микроскопическом уровне не все соударения между атомами являются лобовыми, так что часть упорядоченного движения деградирует, переходя в тепловую (неупорядоченную) форму.



Последовательные стадии в процессе подпрыгивания мяча. В начальный момент движение атомов вполне упорядоченно. После первого соударения часть энергии, запасенной в упорядоченной форме, становится неупорядоченной. После нескольких скачков мяча и соударений упорядоченность теряется полностью и энергия сохраняется в форме неупорядоченного теплового движения. При этом состояние возбуждения равномерно распределено по всей вселенной (состоящей в данном случае из мяча и подставки).



дателю столкновение представляется лобовым, то на атомном уровне можно различить множество частиц, сближающихся в широком диапазоне углов, что приводит к передаче движения (и энергии) по случайным направлениям. (При столкновении мяча со столом помимо неупорядоченного движения атомов стола вызывается также и упорядоченное их движение, поскольку в точке контакта атомы «прижимаются» друг к другу, и в результате импульс сжатия пробегает по твердому телу. Тем не менее по мере распространения этот импульс смещения атомов также «хаотизируется» и со временем рассеивается, преобразуясь в тепловое движение. Аналогичная судьба постигает и волну сжатия, распространяющуюся через окружающий воздух и вызывающую звук, который мы слышим при столкновении мяча со столом.)

Из проведенных рассуждений можно сделать вывод о том, что каждый раз, когда происходит соударение мяча со столом, упорядоченное движение атомов мяча слегка *деградирует,* отчасти преобразуясь в тепловое движение как атомов самого мяча, так и атомов остальной части вселенной. Этот процесс показан на рисунке, где возбуждаемые атомы мяча и поверхности стола изображены желтыми прямоугольниками. По мере возбуждения атомов упорядоченное движение постепенно теряет свою энергию. Поэтому после каждого соударения как поверхность стола, так и мяч становятся немного теплее, поскольку соударения вызывают тепловое движение за счет упорядоченного. Таким образом, упорядоченное движение атомов мяча постепенно превращается в неупорядоченное движение атомов вселенной. Спустя достаточно продолжительное время весь исходный запас упорядоченного движения деградирует до состояния неупорядоченного движения; это состояние (равно как и его энергия. — *Перев.*) в свою очередь равномерно распределится по вселенной. Теперь чуть более теплый мяч будет покоиться на чуть более нагретом столе; при этом как мяч, так и стол будут иметь одинаковую температуру, поскольку возбуждение

рассеивается равномерно. Принято говорить, что кинетическая энергия мяча *диссипировала* в энергию теплового движения. Упорядоченное состояние полностью перешло в неупорядоченное.

Чрезвычайно маловероятно, чтобы в естественных условиях эта последовательность состояний могла быть пройдена в обратном порядке. Можно представить себе мяч, находящийся на теплой поверхности стола. Атомы самого мяча, как и атомы поверхности стола, совершают колебания относительно своих средних положений, и налицо большое количество энергии — вполне достаточное, чтобы мяч полетел. Однако эта энергия нереализуема по двум причинам.

Прежде всего дело в том, что эта энергия распределена по всем атомам вселенной. А для того, чтобы мяч взлетел над столом, значительная доля рассеянной энергии должна быть аккумулирована в мяче. Такое событие маловероятно, поскольку состояние возбуждения распространяется по атомам случайным образом, и вероятность того, чтобы достаточное их количество *одновременно* находилось в пределах одного мяча, чрезвычайно мала. Продолжительность интервала времени, в течение которого следовало бы ожидать спонтанного взлета мяча, можно рассчитать с помощью программы *Флуктуация* (приложение 3), в которой предполагается случайная передача энергии во вселенной, аналогично тому как это изображено на рисунке. В реальной Вселенной, где множество атомов, пришлось бы, вероятно, ждать практически вечность, чтобы увидеть даже столь малозначительное «чудо», как спонтанный подскок мяча; почти наверняка, прежде чем это могло бы случиться, произошел бы распад вещества.

Однако в действительности истинная причина невозможности такого «чуда» еще глубже, так как описанную выше трудность можно было бы преодолеть, поместив мяч на *горячую* поверхность. Мы видели, что кусок железа массой в 1 кг можно поднять над поверхностью Земли на высоту 1 м, если сообщить ему 10 Дж энергии, а такое количество энергии он может легко получить, если поместить его на достаточно нагретую поверхность. Однако даже холодный мяч, если поместить его на горячую поверхность, никогда сам по себе не взлетит на воздух. С чем это связано? Дело в том, что накопление энергии внутри мяча, т. е. свойство его атомов быть в возбужденном состоянии, — это *необходимое,* но отнюдь не *достаточное условие* того, чтобы мяч мог подняться в воздух. Чтобы мяч действительно смог подняться вверх, его атомы должны быть не просто возбуждены, но должны находиться в состоянии *упорядоченного* возбуждения. Точнее говоря, имеющаяся энергия должна соответствовать упорядоченному движению атомов, а не их неупорядоченному тепловому движению. Но если даже допустить возможность получения мячом от окружающей вселенной достаточного количества энергии, в высшей степени маловероятно, чтобы возбуждение всех атомов было когерентным и возникло бы упорядоченное движение.

Теперь мы вплотную подошли к интерпретации формулировки Кельвина (для второго начала) на микроскопическом уровне. Говоря о рассеянии энергии, необходимо учитывать, что в термодинамических системах упорядоченность движения и конфигурация расположения частиц играют существенную и определенную роль. *Рассеяние энергии следует понимать не только как ее пространственное рассеяние по атомам вселенной, но и как разрушение упорядоченности.* Тогда выражение *энергия стремится к рассеянию* будет действительно отражать сущность второго начала термодинамики.

Естественные процессы

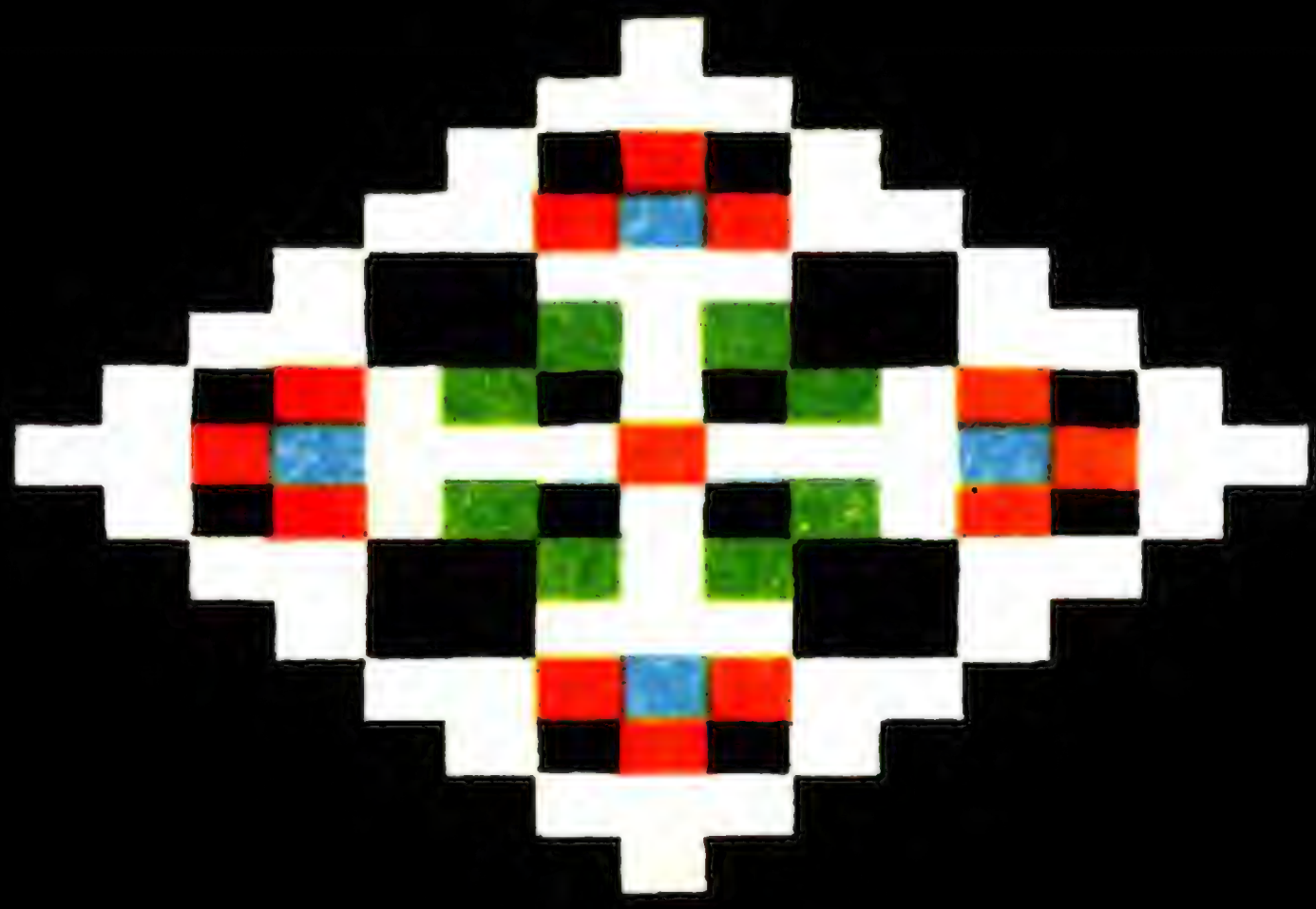
Естественное стремление энергии к рассеянию определяет и направление, в котором происходят физические процессы в природе. Под этим понимается рассеяние энергии в пространстве, рассеяние частиц, обладающих энергией, и потеря упорядоченности, свойственной движению этих частиц. Первое начало термодинамики в принципе не отрицает возможности событий, казалось бы противоречащих здравому смыслу и повседневному

опыту: например, мяч *мог бы* начать подскакивать за счет своего охлаждения, пружина *могла бы* самопроизвольно сжаться, а кусок железа *мог бы* самопроизвольно стать более горячим, чем окружающее пространство. Все эти явления не нарушили бы закона сохранения энергии. Однако в действительности ни одно из них не происходит, поскольку нужная для этого энергия, хотя и имеется в наличии, но *недоступна*. Если не принимать всерьез существующий в принципе, но чрезвычайно небольшой шанс, можно смело утверждать, что энергия никогда не может сама по себе локализоваться, собравшись в избытке в какой-либо небольшой части Вселенной. Однако, если бы это даже произошло, еще менее вероятно, что подобная локализация была бы упорядоченной.

Естественные процессы — это всегда процессы, сопровождающие рассеяние, диссипацию энергии. Отсюда становится ясным, почему горячий объект охлаждается до температуры окружающей среды, почему упорядоченное движение уступает место неупорядоченному и, в частности, почему механическое движение вследствие трения полностью переходит в тепловое. Столь же просто осознать, что любые проявления асимметрии, указываемые различными формами второго начала термодинамики, так или иначе сводятся к рассеянию энергии.

Все события в мире происходят таким путем, что запасы энергии переходят к хаосу. В гл. 2 мы видели, что любые самопроизвольные изменения сопровождаются возрастанием энтропии; следовательно, энтропия — это мера беспорядка, хаоса. Кроме того, мы убедились, что естественный ход процессов в мире соответствует понижению качества энергии. Отсюда следует, что *высокое качество* энергии должно отражать отсутствие хаоса. Энергия высокого качества — это не рассеянная энергия, а, напротив, строго локализованная (например, сосредоточенная в куске угля или ядре атома). Высоким качеством обладает и энергия, запасенная в упорядоченном движении атомов (например, в потоке воды).

Теперь мы уже подошли к тому, чтобы объединить эти понятия — энтропии и качества энергии. Мы уже знаем факторы, приводящие в движение скрытые пружины мира, и наша задача — связать их с энтропией. Осуществив это, мы поймем истинную сущность изменений, которую впервые выявил Людвиг Больцман.



ИСЧИСЛЕНИЕ ХАОСА

4

На одном из надгробий центрального кладбища Вены выгравирована формула. Это не только одна из наиболее замечательных формул физики, но и своеобразный «мост», позволяющий перейти от качественного анализа рассеяния энергии к количественному. Надгробие находится на могиле Больцмана; формула на нем служит мостом для нас и эпитафией Больцману.

В этой эпитафии заключена квинтэссенция работы Больцмана. Буквой S обозначена энтропия системы; k обозначает фундаментальную мировую постоянную, называемую ныне *постоянной Больцмана* (нам не понадобится ее численное значение, поэтому мы положим его равным единице). Буквой W обозначена мера неупорядоченности системы, и смысл ее вскоре станет ясен. Здесь мы впервые встречаемся с формулой, которая значит для современного мира не меньше, чем формула Эйнштейна $E = mc^2$ (последнее равенство, по видимому, известно каждому образованному человеку.

Формула Больцмана будет в центре нашего внимания, так как она связывает энтропию с хаосом. В левой части равенства стоит энтропия — функция, введенная в термодинамику вторым началом и характеризующая любые самопроизвольные изменения. В правой части равенства стоит величина, связанная с хаосом и служащая мерой рассеяния энергии во Вселенной. Понятие рассеяния или деградации энергии, как мы видели, составляет основу механизма изменений на микроскопическом уровне. Функция S незыблемо принадлежит классической термодинамике — этому обобщению гигантского опыта человечества, а величина W непосредственно относится к миру атомов — миру, определяющему «скрытый» механизм происходящих изменений. Формула, выбитая на надгробии Больцмана, — это мост, соединяющий мир до-

Надгробие Больцмана на центральном кладбище Вены; на нем выгравировано знаменитое соотношение Больцмана $S = k \log W$. (Работа Дитера Фламма.)

ступных нашему восприятию событий и скрытый за их «кулисами» основополагающий мир атомов.

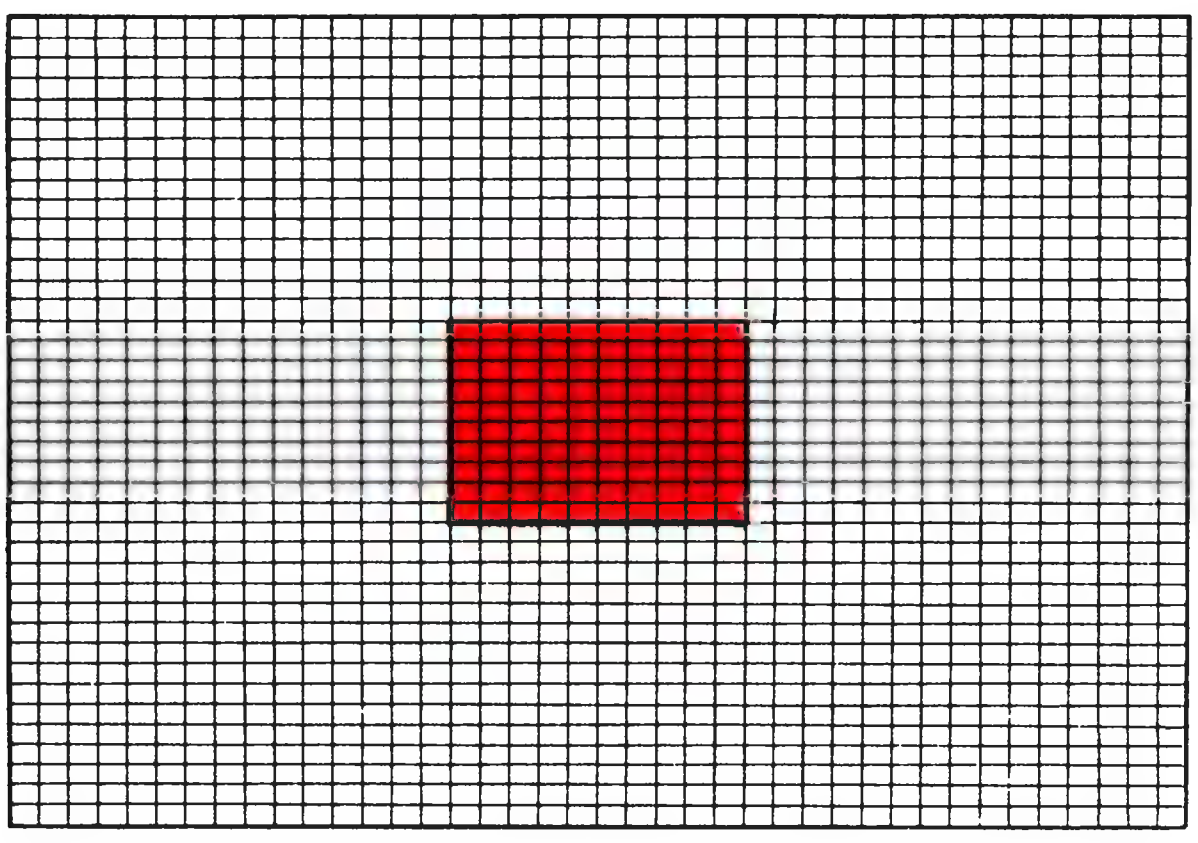
В гл. 2 мы углубили понимание явлений, описанных в гл. 1, и пришли к выводу, что энергия обладает не только количеством, но и качеством. Аналогично в этой главе мы углубим качественный анализ явления рассеяния энергии, с которым впервые встретились в гл. 3. Наблюдения Клаузиуса совпадают с тем, в чем мы уже успели убедиться сами: он выявил различие между теплотой и работой, понял внутреннюю хаотичность теплового движения и осмыслил понятия деградации и рассеяния энергии. Но именно Больцману мы обязаны тем, что интуитивное понимание превратилось в тонкий инструмент познания. Больцман показал, каким образом следует извлекать числа из хаоса[1].

Цель настоящей главы — расширить и уточнить сложившиеся у нас представления: теперь мы опишем хаос не просто интуитивно, а количественно. Мы увидим, что естественные, самопроизвольно происходящие процессы — это переход от порядка к хаосу; в строго количественном смысле подобные явления вызываются стремлением системы к хаосу и разложению.

Демон Больцмана

Каким образом можно количественно описать хаос, т. е. степень неупорядоченности? В чем смысл величины W? На оба этих вопроса можно ответить, рассмотрев некое особое начальное состояние вселенной Марк I и ее последующую эволюцию. Это начальное состояние изображено на рисунке. В системе 1 все атомы возбуждены, а в системе 2 нет ни одного возбужденного атома.

Поставим теперь следующий вопрос: *сколькими способами можно произвести перестройки внутри системы, так чтобы внешний наблюдатель не заметил ее*? Ответ на этот вопрос и дает нам величина W. Отметим, что в формулировке вопроса учтено то существенное, что характеризует переход от мира атомов к макроскопической системе, а именно «слепота» внешнего наблюдателя по отношению к «индивидуальностям» атомов, образующих систему. Термодинамика имеет дело только с усредненным поведением огромных совокупностей атомов, причем поведение каждого отдельного атома не играет роли. Если внешний наблюдатель, изучающий термодинамику, не заметил, что в системе произошло изменение, то состояние системы считается неизменным. Лишь «педантичный» наблюда-



Состояние вселенной Марк I, в котором все атомы системы 1 находятся в возбужденном состоянии, а все атомы системы 2 — в невозбужденном.

[1] Следует заметить, что Больцман опирался на хорошо разработанную к тому времени область математики — теорию вероятностей, которая как раз оперирует с количественной мерой случайных величин; однако его безусловной заслугой является применение этой теории к тепловому движению. — *Прим. перев.*

тель, тщательно следящий за поведением каждого атома, будет знать, что изменение все-таки произошло.

Теперь вообразим некоего «демона» — крохотное, бестелесное, озорное и вечно занятое существо, которое мы назовем *демоном Больцмана*[1]. Этот демон занят непрерывной переделкой. В частности, в нашей модельной вселенной он беспрестанно переносит возбуждение с одного атома на другой; он символ «беззакония», царящего во вселенной. Демон — существо дезорганизованное, и вся его деятельность сводится к абсолютно случайному перераспределению свойства возбуждения между атомами системы, т. е. к непрекращающемуся, но бесцельному переносу этого свойства [2].

Будучи термодинамически «близорукими» внешними наблюдателями, мы не можем разглядеть демона. Несмотря на его непрерывную и неутомимую деятельность, полное число возбужденных атомов в системе не меняется (как мы отметили, демон может только *переносить* возбуждение с одного атома на другой, но не создавать это свойство). Поэтому мы не только не в состоянии увидеть следы его активности, но и даже не подозреваем о его присутствии в системе. В таком случае, согласно Больцману, величина W есть не что иное, как число различных распределений возбужденных атомов, которые может осуществить его демон; при этом мы не в состоянии уловить, что изменения вообще произошли. Однако если демону удастся привести в возбужденное состояние один атом в системе 2 за счет переноса этого свойства с одного из атомов в системе 1, то мы узнаем об этом, поскольку температура системы 1 упадет, а системы 2 повысится. Хотя мы и «близоруки», но все-таки можем разглядеть показания наших термометров.

Таким образом, в том особом начальном состоянии системы, которое мы рассматриваем, ни одна из проделок демона не укроется от нас. Все атомы системы 1 находятся в возбужденном состоянии и, следовательно, возбуждение не может переноситься внутри этой системы. Поскольку существует только одно возможное расположение атомов, при котором все атомы системы 1 возбуждены, то мы считаем, что $W = 1$ (здесь вновь предполагается квантовая неразличимость атомов. — *Перев.*). Поскольку логарифм единицы равен нулю, то, согласно формуле Больцмана, энтропия системы 1 равна нулю. Следовательно, такой локализованный «сгусток» энергии обладает *нулевой энтропией*, т. е. идеальным качеством.

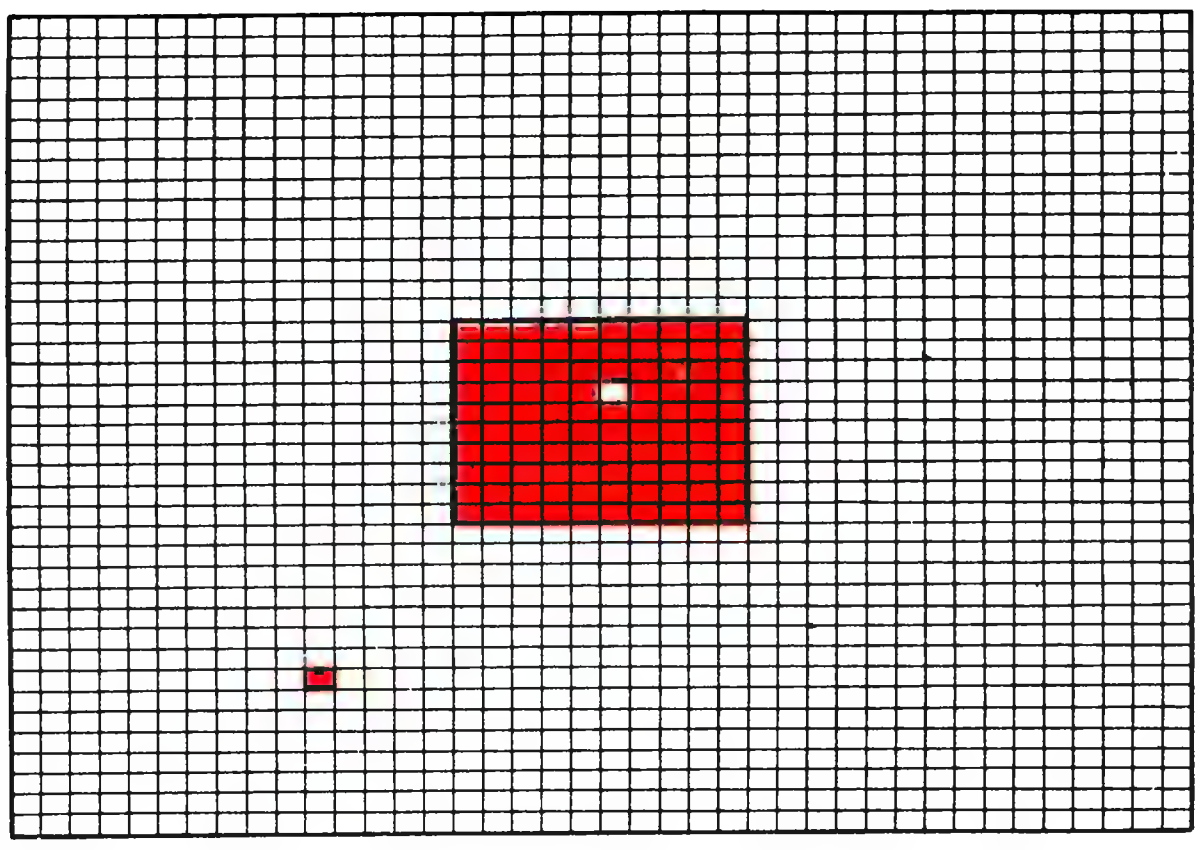
Наступит, однако, момент, когда демон преуспеет в переносе свойства возбуждения с одного какого-либо атома системы 1 на какой-либо из атомов системы 2. Но это будет только началом работы демона. Далее он может «размещать» возбуждения по атомам системы 1 многими различными способами, но внешний наблюдатель ничего этого не заметит. Нетрудно подсчитать новое значение величины W: оно равняется числу различных способов выбора одного невозбужденного атома в системе 1. Действительно, в системе 1 в общей сложности 100 атомов, из которых какие-то 99 возбуждены, однако *какие именно — произвольно решает* демон, который к тому же может беспрестанно менять свои решения. Но это, очевидно, означает, что положение единственного невозбужденного атома в системе 1 может быть выбрано ровно 100 способами. Тогда $W = 100$, т. е. такое состояние системы может быть осуществлено ста способами. Поскольку натуральный логарифм[3] $\ln 100 = 4{,}61$, из формулы Больцмана (учитывая, что $k = 1$) получим, что энтропия этого состояния равна 4,61. Энтропия системы 1, очевидно, возросла; система стала более хаотической, так как мы не знаем, где именно находится единственный невозбужденный атом.

---

[1] Дж. К. Максвелл тоже придумал «демона» — *демона Максвелла*. Но своими проделками демон Максвелла сильно отличается от демона Больцмана, так что их не следует путать.

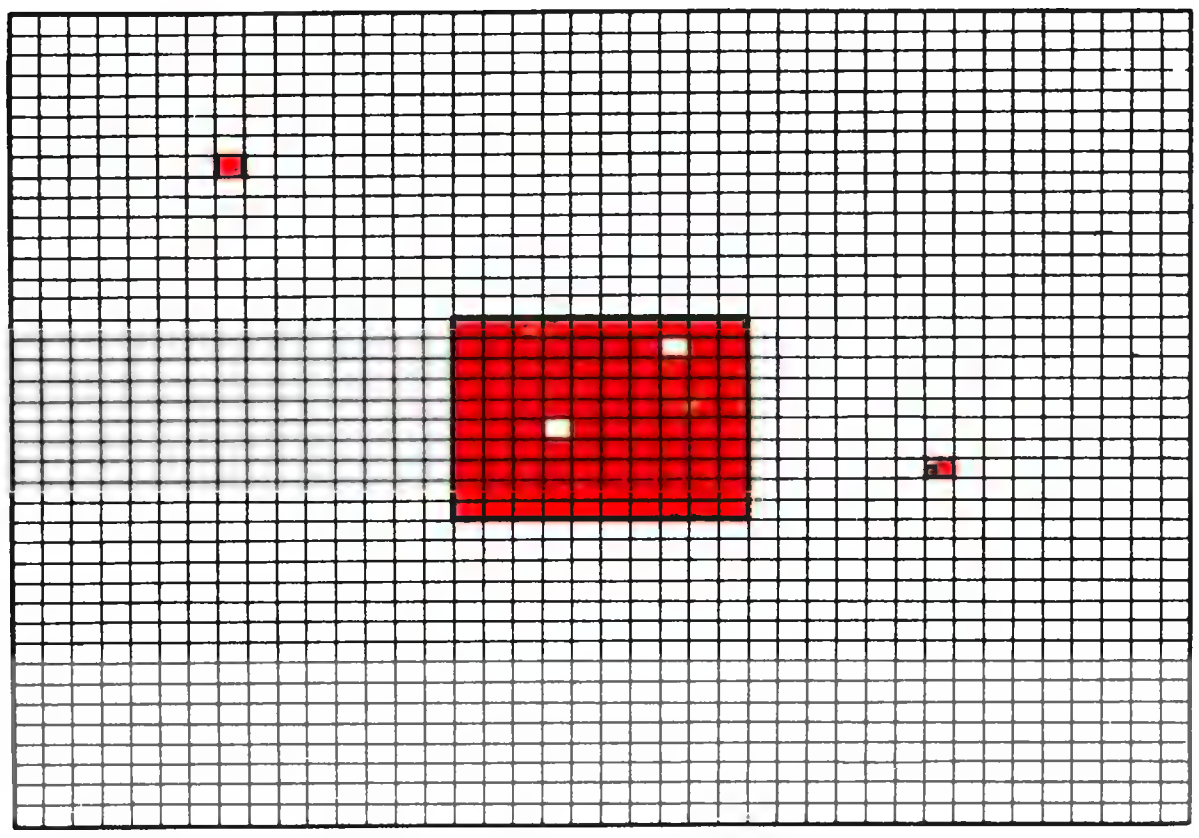
[2] Заметим, что сами атомы при этом не движутся, но если учесть их — типично квантовое — свойство неразличимости (неявно предполагаемое автором), то описанный процесс внешне может выглядеть и как перемещение возбужденных атомов. — *Прим. перев.*

[3] Выражение $\log x$ (или $\lg x$) обычно понимается как логарифм с основанием 10. Мы также будем использовать *натуральный* логарифм, т. е. логарифм $\ln x$ с основанием e. Число e — это определенное иррациональное число 2,78 ..., которое является непериодической десятичной дробью (подобной числу π). Оно вводится для упрощения многих важных расчетов.

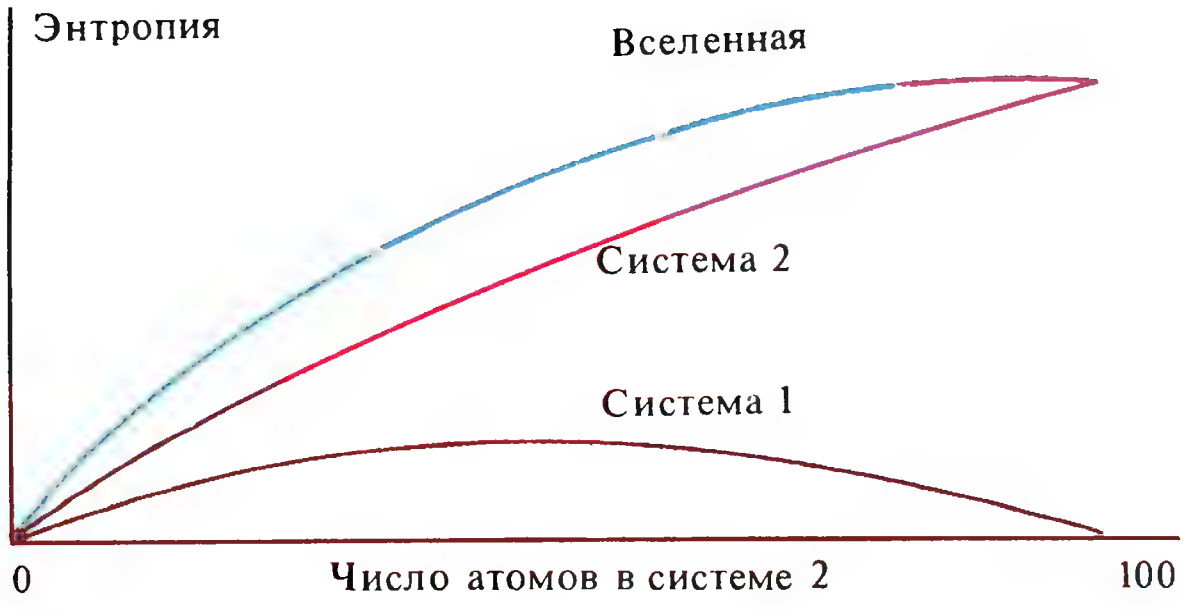


Одно состояние возбуждения «ускользнуло» из системы 1 в систему 2: оставшаяся «вакансия» (невозбужденный атом в системе 1) может занимать любое из 100 различных положений; единственный возбужденный атом в системе 2 может занимать любое из 1500 различных положений.

Когда-нибудь демону удастся перенести состояние возбуждения (и соответствующую ему энергию) еще с одного атома системы 1 на какой-либо атом системы 2. Теперь среди атомов системы 1 (напомним, что все они были возбуждены в начальном состоянии) имеется уже два «пустых места», т. е. невозбужденных атома. Тогда демон получает больше возможностей для своих тайных проделок. Число способов, которыми можно разместить состояние возбуждения по 98 атомам в системе 1, совпадает с числом способов размещения двух имеющихся теперь в системе 1 невозбужденных атомов. Один из невозбужденных атомов может, как мы видели, занимать любое из 100 положений, тогда как второй может занять при этом любое из оставшихся 99 положений. Таким образом, полное число размещений, которые может устроить демон, составляет $100 \times 99 = 9900$. Необходимо, однако, учесть, что некоторые размещения тождественны друг другу (в силу уже упоминавшейся квантовой неразличимости атомов. — *Перев.*). Например, демон может сначала сделать невозбужденным атом № 32, а затем — атом № 23, но демону не составит труда проделать это и в обратном порядке. Конечный результат в обоих случаях один и тот же: оба атома — 23 и 32 — будут невозбужденными. Следовательно, полученное выше значение числа способов следует разделить пополам, так как лишь половина из 9900 размещений отличается друг от друга. Это означает, что $W = 4950$, и у демона существуют 4950 возможностей различными способами перестроить систему 1 без нашего ведома. Используя формулу Больцмана, найдем, что энтропия системы 1 возросла до величины $\ln 4950 = 8{,}51$.



На следующем этапе в систему 2 переместились два состояния возбуждения. Существуют $(100 \times 99)/2$ различных способов размещения двух оставшихся невозбужденными атомов в системе 1 и $(1500 \times 1499)/2$ различных способов размещения двух возбужденных атомов в системе 2.

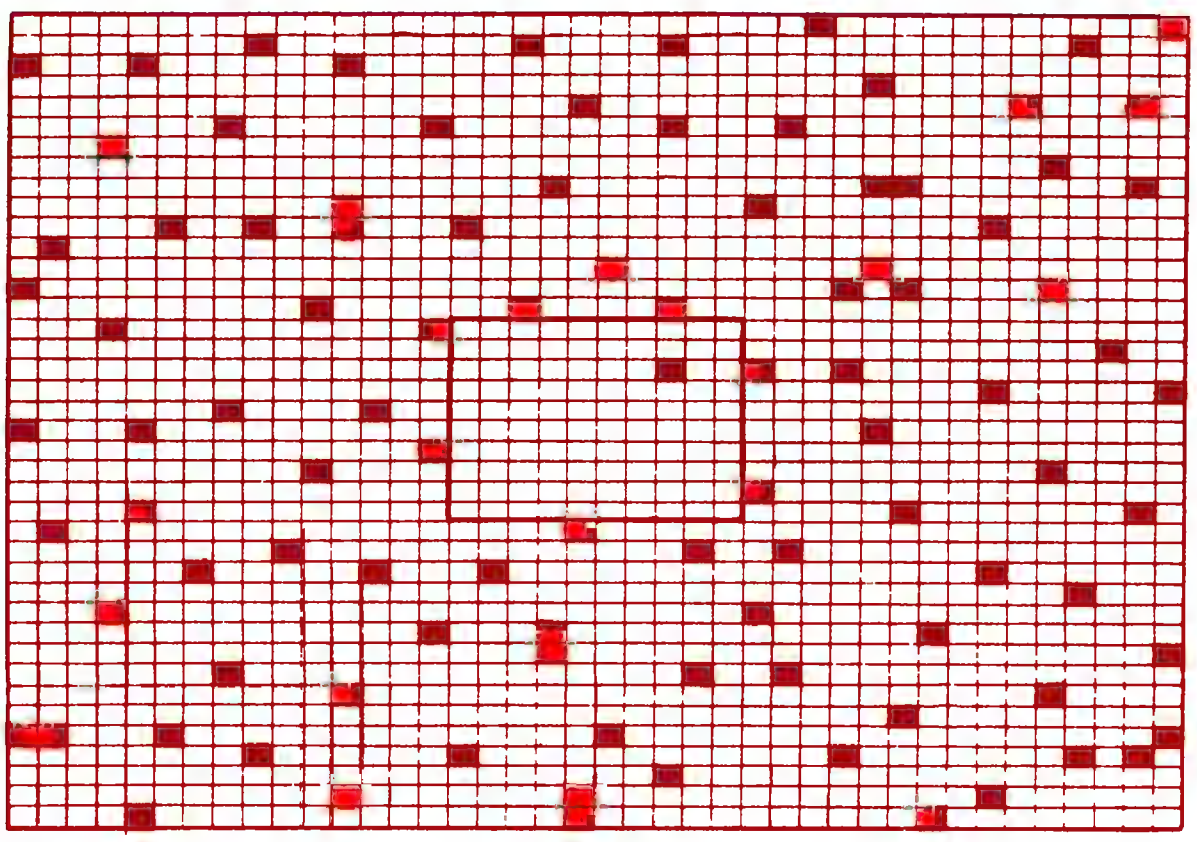


Зависимость энтропии системы 1, системы 2 и всей модельной вселенной от числа возбужденных состояний, перемещенных из системы 1 в систему 2. Энтропия вселенной достигает максимума (равного 369), когда число возбужденных атомов в системе 2 составляет 93 или 94. При этом температуры обеих систем одинаковы.

Не следует забывать, что энтропия системы 2 также возрастает. Первоначально она была равна нулю, так как в системе 2 вообще не было возбужденных атомов и существовало их единственное расположение в системе 1. Затем демону удалось перенести одно возбужденное состояние из системы 1 в систему 2, и один атом в системе 2 стал возбужденным. При этом в системе 2 существуют 1500 возможностей выбора положения возбужденного атома, так что число неразличимых (и потому ненаблюдаемых) способов достижения этого термодинамического состояния системы 2 равно 1500; следовательно, ее этропия равна $\ln 1500 = 7{,}31$. Если же в системе 2 необходимо разместить два состояния возбуждения, то одно из них может принадлежать любому из 1500 атомов, другое — любому из оставшихся 1499 атомов. И вновь следует исключить дважды учтенные одинаковые расположения, так что в итоге полное число различных расположений равно половине от произведения 1500×1499, т. е. равно 1 124 250. Это и есть число различных способов достижения указанного термодинамического состояния системы 2. Энтропия этого состояния равна логарифму от этого числа, $\ln 1\,124\,250 = 13{,}93$. Отметим, что энтропия системы 2 возрастает гораздо быстрее, чем энтропия системы 1. Это связано с тем, что система 2 больше системы 1 и одно возбужденное состояние может быть распределено по большему числу положений, чем в системе 1. Демону представляются тем более широкие возможности для перестановок, чем больше атомов, которые можно возбудить (или наоборот, снять с них возбуждение).

Расчет числа возможных расположений атомов, которые способен осуществить демон, можно было бы продолжить, определяя соответствующие значения энтропии. Число размещений получается очень большим, но особенность логарифмов состоит в том, что большие числа превращаются в малые: логарифм — очень «медленная» функция. (Например, натуральный логарифм от 100 равен 4,61; натуральный логарифм от числа Авогадро равен всего 54,7, хотя это число превышает 10^{23}.) Таким образом, хотя число размещений может достигать астрономических значений, соответствующие величины энтропии остаются вполне «земными».

Дальнейшее изменение начального состояния можно рассчитать с помощью программы *Энтропия* (см. приложение 3). Изменения энтропии каждой из систем 1 и 2 и всей вселенной (т. е. их суммы) показаны на графиках. Энтропия системы 1 сначала возрастает, так как по мере появления «пустых мест» демон получает все большую свободу размещать возбуждение по атомам. Но как только половина атомов системы 1 станет невозбужденной, энтропия начнет падать, так как теперь демон начнет испытывать недостаток в возбужденных атомах. После того как все возбужденные атомы системы 1 лишатся возбуждения, демон потеряет возможность дальнейшей деятельности; это означает, что энтропия вновь, как и в начальном состоянии, станет равной нулю. Энтропия системы 2 меняется совсем по-иному: хотя система и получает энергию, но последней недостаточно для того, чтобы привести в возбужденное состояние половину атомов системы (максимальное число возможных возбуждений в системе 2 составляет в рассматриваемом случае всего 100),

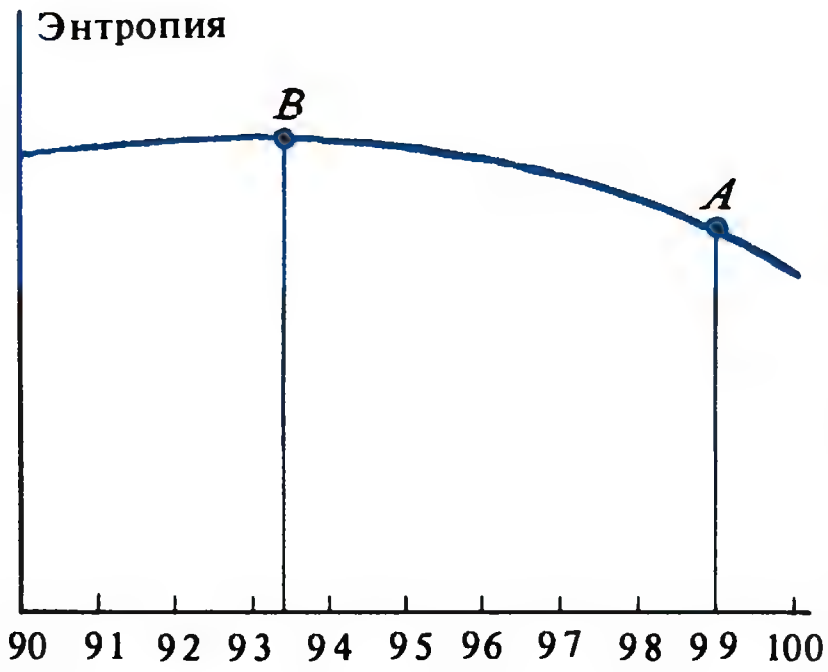


Начальное состояние вселенной Марк I, в котором система 2 содержит 99 возбужденных атомов, а в системе 1 имеется всего один возбужденный атом.

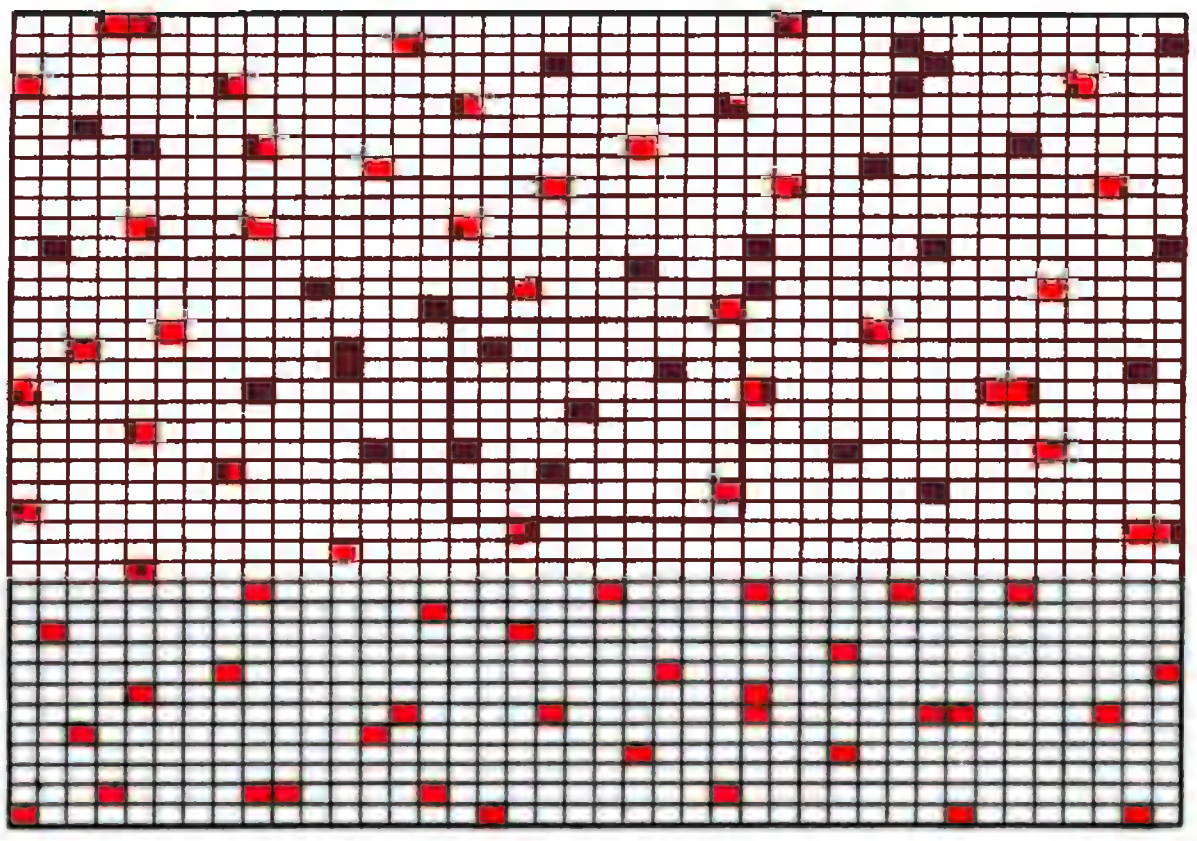
ибо полное число атомов в этой системе равно 1500. Поэтому энтропия системы 2 только повышается, а энтропия вселенной как целого проходит через максимум.

Из приведенных графиков видно, что максимум энтропии вселенной достигается тогда, когда отношение числа возбужденных атомов к числу невозбужденных в системе 1 равно аналогичному отношению в системе 2, т. е. когда температуры обеих систем равны. Но именно этого мы и ожидали от энтропии. Мы интуитивно чувствовали, что при описанных изменениях энергия должна рассеиваться, а, как известно, этому рассеянию энергии должно соответствовать увеличение энтропии вселенной. Теперь мы убедились в том, что формула Больцмана органично соединяет оба процесса, а именно: утверждение, что энергия стремится рассеиваться, эквивалентно утверждению, что энтропия стремится увеличиваться.

Приведенный рисунок позволяет объяснить естественное направление потока энергии, совпадающее с направлением градиента температур. Предположим, что начальное состояние вселенной таково, что в системе 1 имеется всего лишь один возбужденный атом, тогда как 99 возбужденных атомов находятся в системе 2. Тогда, как мы выяснили ранее, температура системы 1 ниже температуры системы 2 (точнее, используя формулу на с. 63, получаем значения температур систем 1 и 2, равные 0,22 и 0,38 соответственно). Энтропия вселенной соответствует при этом точке *A* на графике. *Интуитивно* нетрудно понять, что произойдет с вселенной дальше: энергия системы 2 станет переходить в систему 1 до тех пор, пока не будет достигнуто однородное распределение энергии всей доступной вселенной. Это состояние соответствует тому, что каждый из 1600 атомов вселенной может с равной вероятностью находиться в возбужденном состоянии. Поскольку общее число возбужденных атомов равно 100, можно предсказать, что в равновесном состоянии вероятность



Энтропия вселенной Марк I, изображенной на предыдущем рисунке, при увеличении числа невозбужденных атомов в системе 2 (или соответственно возбужденных атомов в системе 1). Начальное состояние соответствует точке *A* на графике, максимум энтропии достигается в точке *B*, где обе системы находятся в тепловом равновесии и их температуры одинаковы (если пренебречь флуктуациями).



Одно из возможных расположений возбужденных атомов, соответствующее тепловому равновесию между системами 1 и 2 (и точке *B* на кривой энтропии).

нахождения любого из атомов в возбужденном состоянии равна 100/1600 (или 0,0625), независимо от того, принадлежит атом системе 1 или системе 2. Поскольку в системе 1 содержится 100 атомов, то в равновесном состоянии в ней должны находиться $100 \times 0{,}0625 = 6{,}25$ возбужденных атомов. Однако число возбужденных атомов должно быть целым, так как атом может быть либо полностью возбужденным, либо полностью невозбужденным; поэтому число возбужденных атомов в системе 1 может колебаться около значений 6 и 7. Для простоты будем полагать его равным 6 (а иногда 7). Остальные 94 (или 93) возбужденных атома находятся в системе 2.

В случае когда 6 (или 7) возбужденных атомов принадлежат системе 1, ее температура (в безразмерных единицах) равна 0,36 (или 0,39). Когда 94 возбужденных атома находятся в системе 2, ее температура составляет 0,37. (Отметим, что температура системы 2 равна 0,37 и в том случае, когда в ней находятся 93 возбужденных атома, поскольку чем больше система, тем в меньшей степени ее температура зависит от количества возбужденных атомов в ней). Температуры систем 1 и 2 практически равны (различие возникает из-за того, что мы округлили 6,25 до 6 или до 7). Температуры не только совпадают, но соответствуют максимуму энтропии вселенной, который достигается в точке *B* на кривой, описывающей энтропию вселенной. Именно этот вывод следует из всего предшествующего обсуждения: охлаждение системы до теплового равновесия соответствует возрастанию ее энтропии до максимального значения.

Сеть демона

Успешное продвижение в количественном описании явления всегда дает возможность для качественно нового проникновения в его сущность. Развитие науки часто сочетает углубленное понимание сущности явления и его математическое описание: одно дополняет и облегчает другое, обеспечивая успех науки. Это положение в полной мере относится и к нашему анализу явлений. От интуитивного представления о хаосе мы перешли к точным формулировкам, основанным на понятии числа различных расположений атомов, допустимых в системе, но не различимых внешним наблюдателем.

Новое, углубленное понимание, основанное на формуле Больцмана, связано с природой понятия термодинамического равновесия. В рассматриваемой нами модели максимум энтропии вселенной достигается, когда две входящие в нее системы приходят в тепловое равновесие. При этом отсутствует переход энергии из одной системы в другую, и в таком состоянии системы остаются неограниченно долго; оно лишь изредка нарушается случайными флуктуациями, напоминающими «рябь» на фоне однородного распределения. При тепловом равновесии в обеих системах царит полный покой и какие-либо заметные изме-

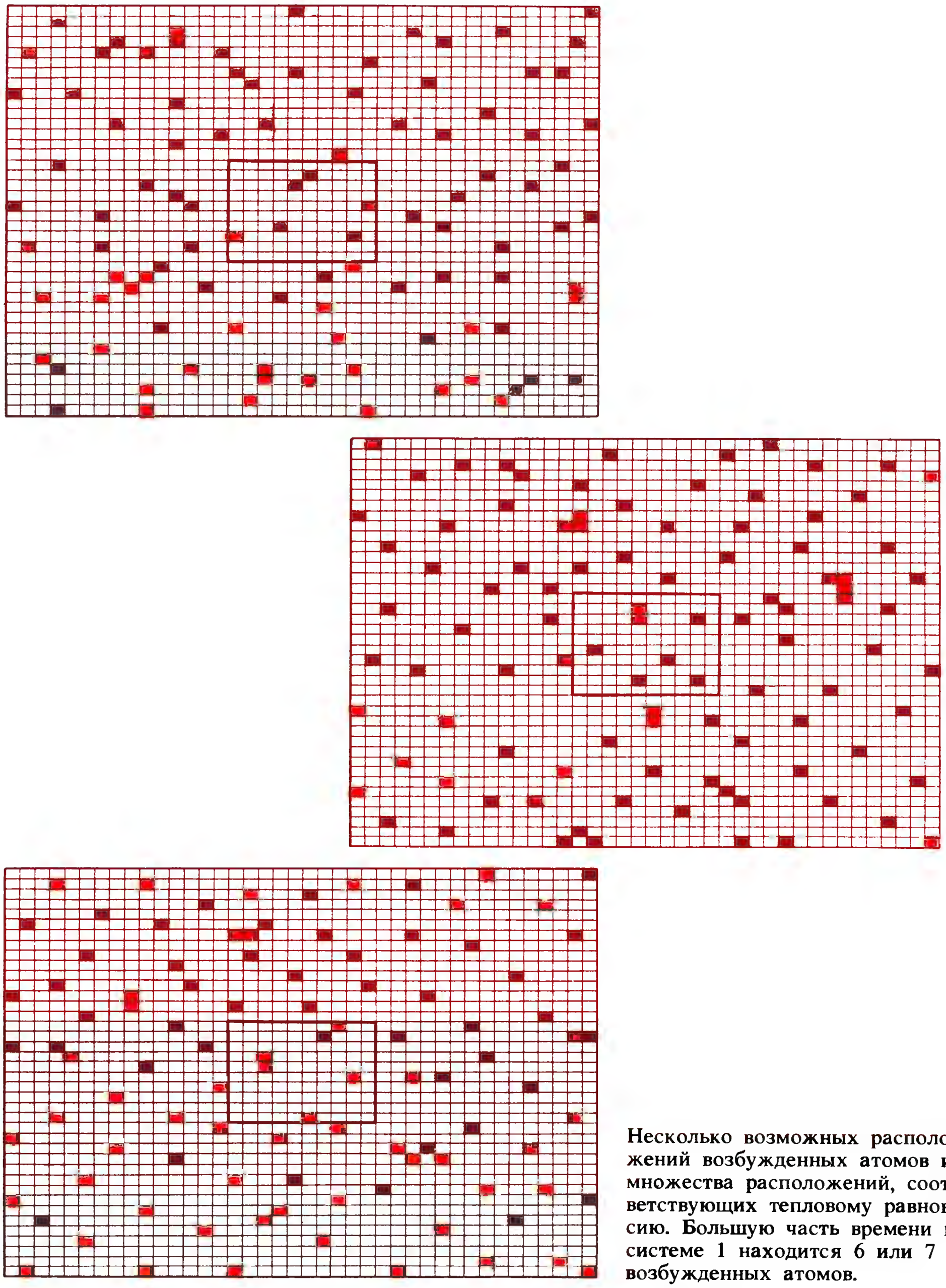
нения исключены. Но в действительности демон Больцмана ни на мгновение не прекращает своей активности; как и положено демону, он бессмертен и неистово мечется между атомами, возбуждая одни из них и гася возбуждение в других. Тепловое равновесие — это пример *динамического равновесия*, в основе которого лежит непрестанное движение, и внешне воспринимаемое спокойствие — не более чем иллюзия. Практически все рассматриваемые нами конечные состояния покоя служат примерами подобного динамического равновесия. В дальнейшем мы неоднократно будем убеждаться, что жизнь атомов продолжается и после того, как в целом вселенная начинает казаться застывшей, безжизненной.

Существует еще одна более важная особенность динамического равновесия. В этом состоянии демон как бы пойман в им самим же расставленную сеть. Тепловое равновесие, как мы видели, соответствует максимуму энтропии вселенной. Оно также соответствует некоторому термодинамическому (усредненному) состоянию систем, которое может быть достигнуто максимальным числом способов. Представим себе вселенную, в которой возбужденные атомы могут распределяться по системам различными способами. При этом различные распределения могут соответствовать разным термодинамическим состояниям, но, вообще говоря, каждому термодинамическому состоянию будет соответствовать много различных распределений. Поэтому каждому термодинамическому состоянию можно приписать *вероятность*, связанную с числом различных способов, которыми оно может быть достигнуто на микроуровне. При этом *чем больше способов, которыми может быть достигнуто данное состояние, тем выше его вероятность*. Имеется в виду, что если число способов, которыми может быть достигнуто данное состояние, велико, то возбужденные атомы с большей вероятностью создадут ту конфигурацию, которая ему соответствует. В этом смысле *однородное* распределение атомов, которое можно также определить как состояние, достигаемое максимальным числом различных способов, является *наиболее вероятным* состоянием вселенной. Иными словами, *тепловое равновесие соответствует наиболее вероятному состоянию вселенной.*

Этот вывод можно сформулировать несколько иначе. Мы предполагали, что демон обладает полной свободой изменять состояние атомов и переносить эти состояния с одного места на другое. Следовательно, с течением времени он осуществит все возможные варианты распределений 100 возбужденных атомов (при этом многие конфигурации могут повторяться многократно). Возможно, придется прождать миллиарды лет, но все же наступит момент, когда осуществится каждая из возможных конфигураций во вселенной. Однако *почти все* они соответствуют однородному распределению возбужденных атомов. Возможно, какую-нибудь миллисекунду из этих миллиардов лет вселенная будет находиться в состоянии, когда все возбужденные атомы соберутся в системе 1, однако бóльшую часть времени распределение энергии будет практически однородным. Это обусловлено тем, что существует столь много размещений атомов, соответствующих однородному распределению (но при этом неразличимых для внешнего наблюдателя), что демон большую часть времени будет заниматься созданием именно их и лишь крохотная часть его времени тратится на осуществление других размещений.

Это утверждение можно проверить с помощью программы *Флуктуация* (см. приложение 3). Разумеется, во вселенной, включающей всего 1600 атомов (из которых 100 принадлежат системе 1), вероятность создания демоном заметных аномалий в распределении атомов достаточно велика. Тем не менее, произведя вычисления с помощью названной программы, мы обнаружим, что значительные флуктуации весьма редки, и в основном усилия демона незаметны для внешнего наблюдателя. В качестве примера здесь изображено несколько распределений атомов, причем все они соответствуют наличию в системе 1 примерно шести возбужденных атомов. Хотя возбужденные атомы в каждом случае разные, для «близорукого» внешнего (термодинамического) наблюдателя они неразличимы. Мы считаем, что система находится в стационарном состоянии, так как показания термометра не меняются, хотя демон трудится не покладая рук.

Эта особенность изменений очень важна. Существует множество состояний вселенной,



Несколько возможных расположений возбужденных атомов из множества расположений, соответствующих тепловому равновесию. Большую часть времени в системе 1 находится 6 или 7 возбужденных атомов.

и случайное блуждание энергии (точнее, состояния возбуждения. — *Перев.*) в принципе позволяет осуществить любое из них. Какая-то часть вселенной может находиться в состоянии в высшей степени маловероятном (например, соответствующем размещению атомов, показанному на рисунке на с. 76, при котором система 1 относительно холодна). Далее мы увидим, что вселенная проходит через все более вероятные состояния, и именно таково естественное направление спонтанного (самопроизвольного) изменения. Когда

вселенная достигает более вероятного состояния, которое может быть осуществлено большим числом способов, почти нет сомнения, что она не вернется в менее вероятное состояние, так как слишком мала вероятность случайного переноса энергии, который вернул бы вселенную в это состояние. Таким образом, состояние равновесия вселенной и есть ее *наиболее* вероятное состояние. Демон запутался в своей собственной сети: именно беспорядочность его действий привела к тому, что он попал в «капкан» будущего и не может вернуться в прошлое. Демон *мог бы* вернуться в прошлое, распутав созданный беспорядок, если бы трудился целенаправленно. Но он действует беспорядочно, а хаос не может преодолеть хаос — разве только случайно.

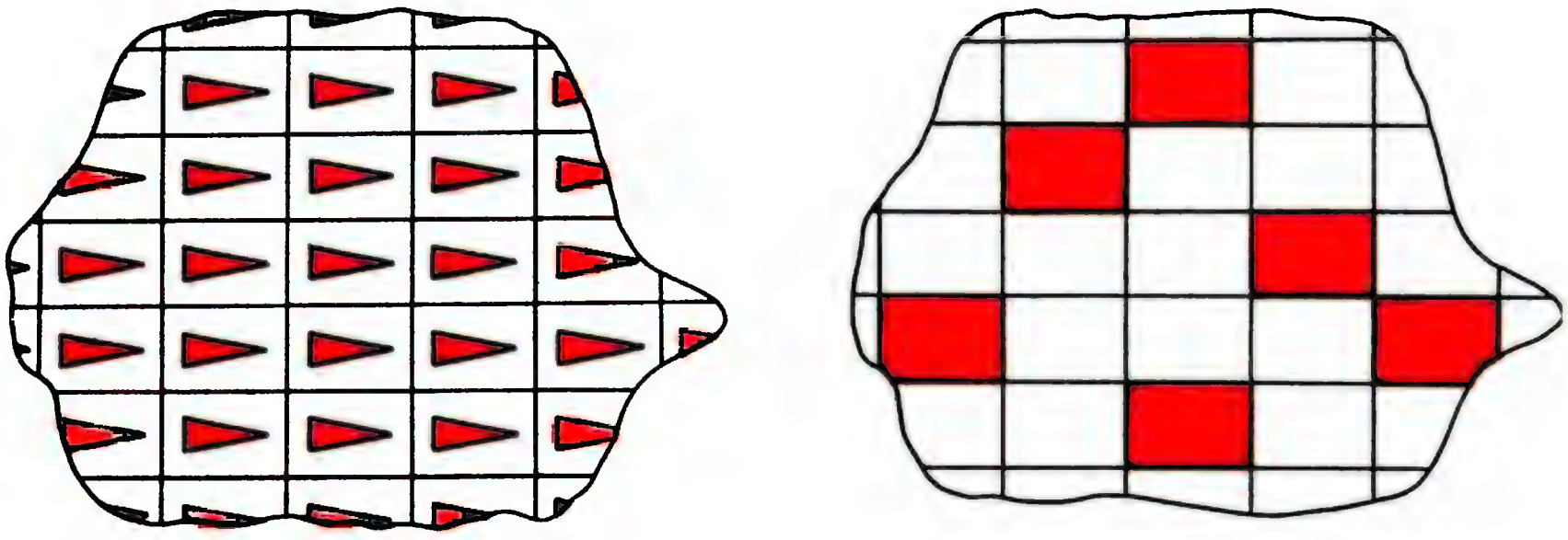
Таковы свойства нашей модели вселенной, и они точно отражают свойства реальной Вселенной. Правда, энергия реальной Вселенной способна рассеиваться столь многочисленными способами, что при этом могут возникать и оказываться устойчивыми самые необычные структуры (см., например, гл. 8 и 9. — *Перев.*), тогда как Вселенная в целом фактически необратимо движется к состоянию равновесия. Однако мы установили, что эволюция вселенной имеет преимущественно *статистический* характер. Мы убедились в том, что необратимость естественных изменений определяется не строгой механической, а вероятностной детерминированностью. Воспринимаемые нами явления соответствуют эволюции Вселенной, или цепочке последовательных состояний, вероятность которых с каждым шагом возрастает (и в конечном итоге становится подавляюще большой). Однако именно вероятностный характер этих изменений оставляет лазейки для «чудес».

Например, для нас было бы «чудом», если бы металлическая болванка неожиданно раскалилась докрасна (или, скажем, вода сама по себе превратилась бы в вино). Но эти «чудеса» (по крайней мере более простое из них) в принципе мог бы вызвать демон, действуя достаточно случайно. Это вполне понятно, поскольку вероятность подобных явлений все же не точно равна нулю. В результате бесцельных действий демона может возникнуть скопление огромного количества энергии в малой области Вселенной. Правда, *вероятность* такого события пренебрежимо мала, а уж вероятность того, что молекулы воды могут перестроиться и (вместе с атомами углерода. — *Перев.*) образовать соединение, которое мы называем вином, и совсем ничтожна: таким образом, лазейка для «чудес» в принципе существует, но на практике она чересчур «узка». Поэтому с огромной вероятностью можно утверждать, что сообщения о подобных чудесах — это не что иное, как преувеличения, ложные слухи, иллюзии, мошенничество, недоразумения или просто обман. Перефразируя философа Дэвида Юма, можно сказать: «Всегда более вероятно то, что рассказчик введен в заблуждение, чем то, что чудо действительно произошло».

Хаос, упорядоченность и деградация

Связь энтропии с величиной W (неупорядоченностью системы), выраженная формулой Больцмана, уточняет смысл понятия «хаос». Произведем два уточнения, касающиеся этой формулы. Во-первых, определим более точно, что происходит в процессе естественных изменений, и, во-вторых, постараемся на этой основе выяснить, как в ходе образования материи из беспорядка возникает порядок.

Рассмотрим, что́ происходит в процессе хаотического разрушения упорядоченности, когда упорядоченное движение тела сменяется тепловым движением (мы уже обсуждали эту проблему в гл. 3, анализируя скачки мяча). Энтропия начального состояния тела (см. приведенный здесь рисунок) равна нулю, так как все атомы тела движутся упорядоченно. Объясняя это с позиций деятельности демона, можно сказать, что не существует способа, которым он мог бы «тайно» перенести состояние упорядоченного возбуждения, поскольку любое изменение повлияло бы на характер движения тела и было бы замечено внешним наблюдателем. Следовательно, вероятность W равна единице, и по формуле Больцмана энтропия имеет нулевое значение. Тело может быть нагретым; тогда оно будет обладать энтропией, и нам просто следует учесть «тепловой вклад» в полное значение энтропии. Для



Естественное направление изменений соответствует переходу из состояния упорядоченно запасенной энергии (слева) к состоянию, соответствующему энергии неупорядоченного движения (справа).

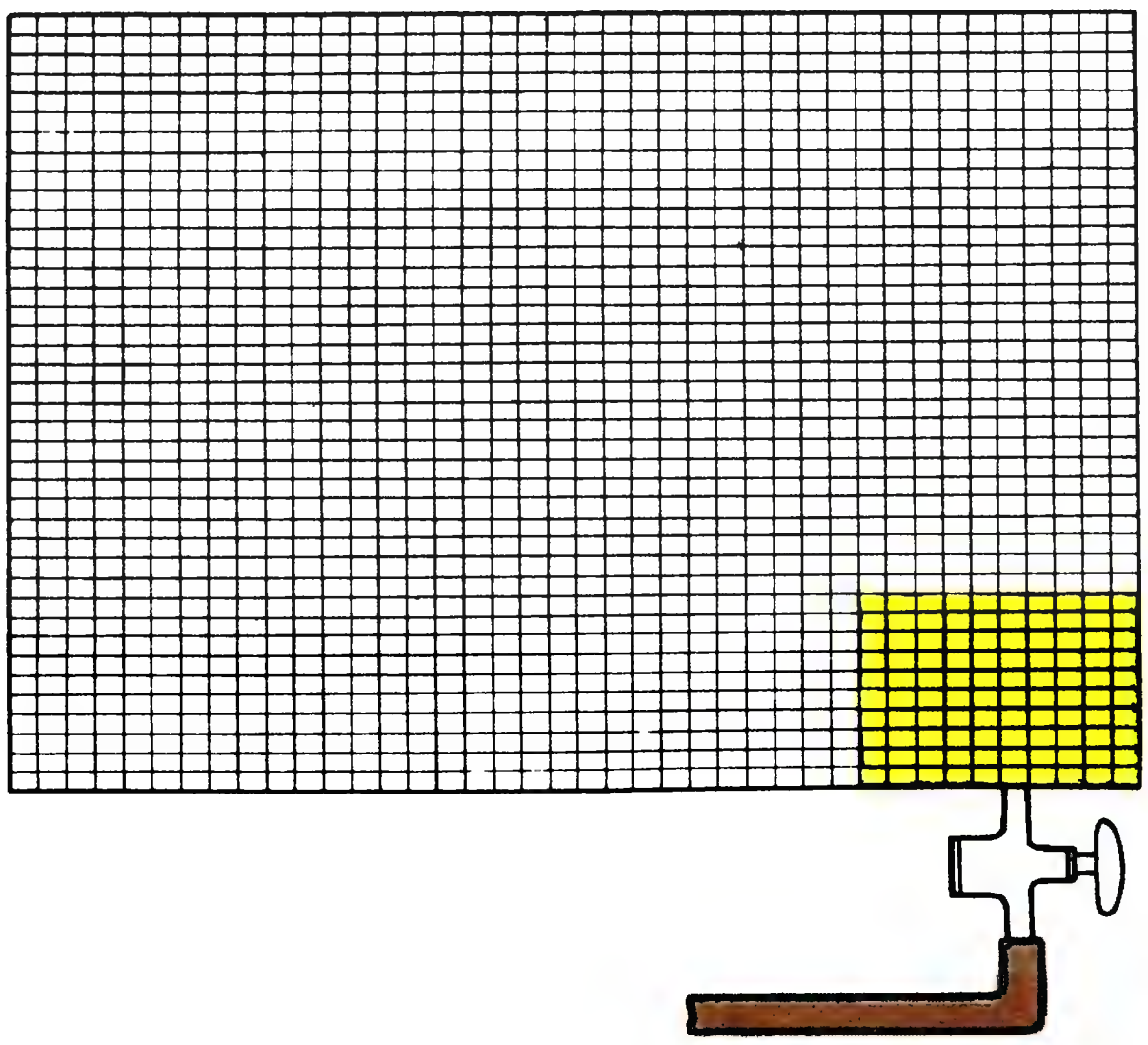
простоты положим, что температура тела равна нулю и, следовательно, тепловой вклад в энтропию равен нулю. Для простоты будем также считать, что стол, о который должен удариться мяч, тоже абсолютно холодный.

Когда абсолютно холодное тело (мяч) сталкивается с другим абсолютно холодным телом (столом), энергия движущегося тела диссипирует, переходя в энергию теплового движения частиц, составляющих оба этих тела. Поэтому энтропия как стола, так и падающего тела возрастает, поскольку теперь в распоряжении демона появляются возбужденные атомы, которые он может переставлять как ему вздумается. Следовательно, в целом происходит возрастание энтропии.

Вселенная переходит в состояние, которое реализуется с более высокой вероятностью. Первоначально имеется только одно распределение состояний возбуждения по атомам (фактически атомы должны быть не просто возбужденными, но и упорядоченно движущимися в определенном направлении). Такое согласованное движение коррелированных возбужденных атомов было бы, с одной стороны, крайне маловероятным результатом деятельности демона, если бы он просто получил «мешок» с возбуждениями и вынужден был бы «россыпью» распределять их по атомам. С другой стороны, каждое последующее соударение мяча со столом переводит вселенную в более вероятное состояние, т. е. такое, которое демон может создать с большей вероятностью. В конечном итоге, когда энергия равномерно и беспорядочно распределится по вселенной, последняя перейдет в свое наиболее вероятное состояние, в котором демон может беспрестанно и практически бесконечно перемещать атомы, не опасаясь, что его деятельность обнаружится извне.

Сделаем теперь последний шаг на пути к полному определению хаоса. Предположим, что частицы вселенной не закреплены и могут, подобно состоянию возбуждения и энергии, свободно перемещаться с места на место; например, такое могло бы случиться, если бы вселенная была газом. Предположим также, что мы создали начальное состояние вселенной, пустив струю газа в правый нижний угол сосуда. Интуитивно мы понимаем, что произойдет: облако частиц начнет самопроизвольно распространяться и через некоторое время заполнит весь сосуд.

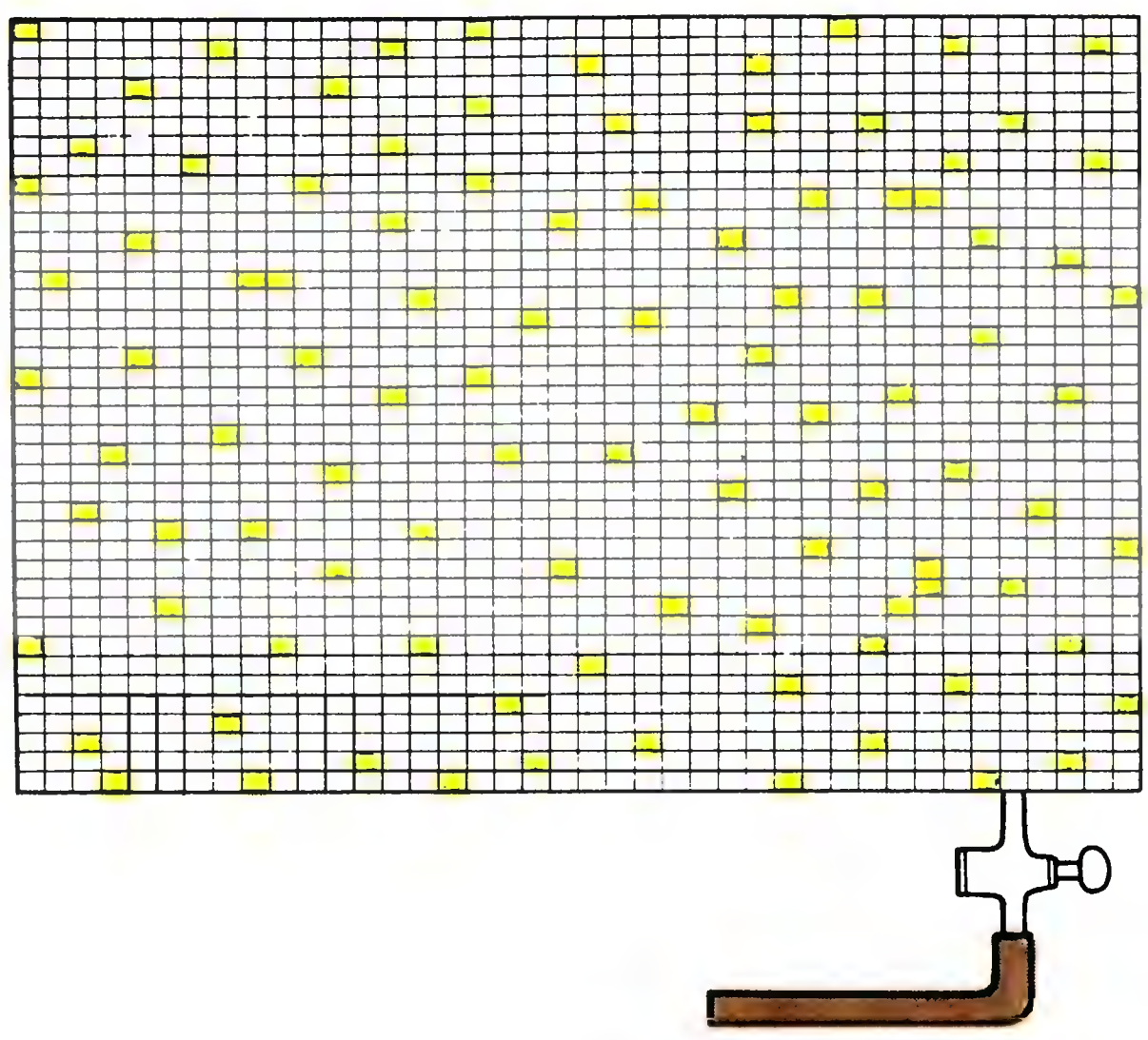
Такое поведение вселенной можно трактовать как установление хаоса. Газ — это облако случайно движущихся частиц (само название «газ» происходит от того же корня, что и «хаос»). Частицы мчатся во всех направлениях, сталкиваясь и отскакивая друг от друга после каждого столкновения. Движения и столкновения приводят к быстрому рассеиванию облака, так что вскоре оно равномерно распределяется по всему доступному пространству. Теперь существует лишь ничтожно малый шанс, что все частицы газа когда-нибудь спонтанно и одновременно вновь соберутся в угол сосуда, создав первоначальную конфигурацию. Разумеется, их можно собрать в угол с помощью поршня, но это означает совершение работы, следовательно, процесс возврата частиц в исходное состояние не будет самопроизвольным.



Начальное состояние вселенной Марк I, полученное впрыскиванием порции атомов газа (желтые прямоугольники) в какой-то угол сосуда.

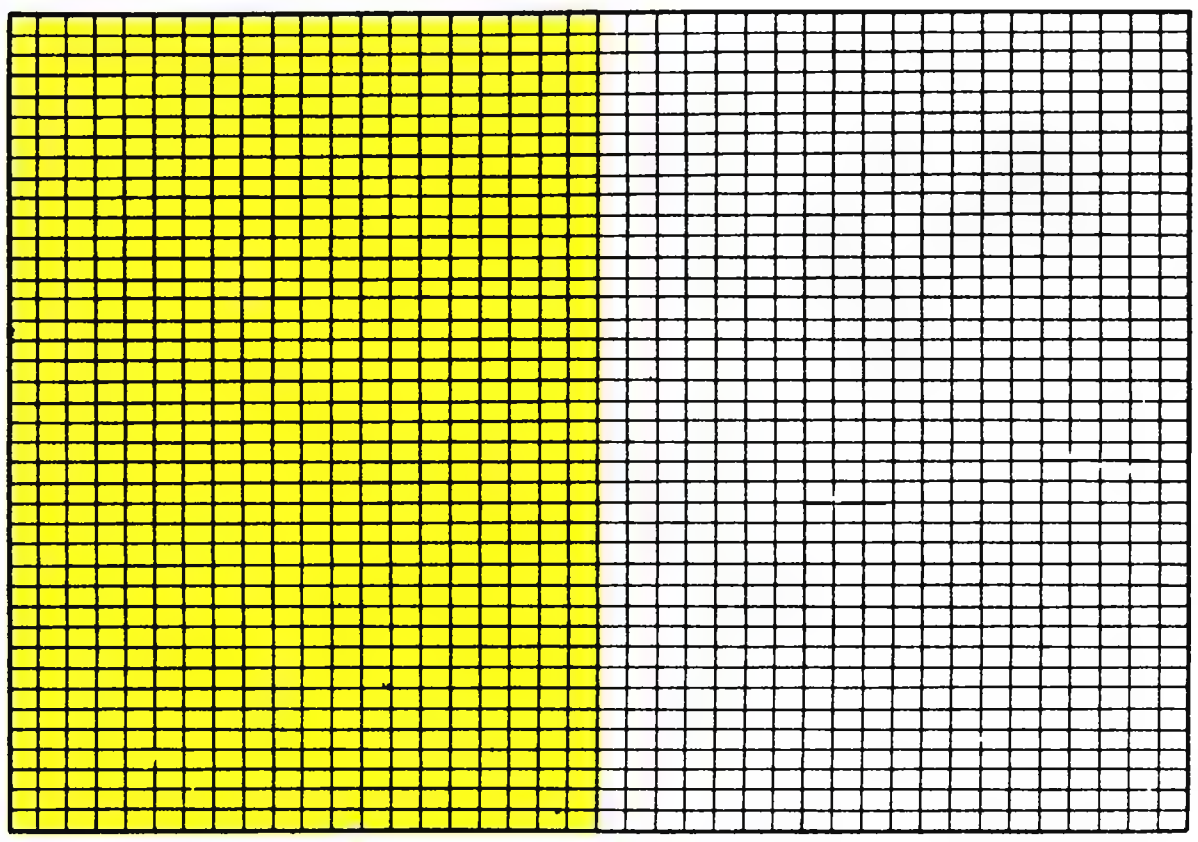
Ясно, что наблюдаемые изменения объясняются склонностью энергии к рассеянию. Действительно, теперь состояние возбуждения атомов оказалось *физически* рассеянным в пространстве вследствие спонтанного рассеяния атомов по объему сосуда. Каждый атом обладает кинетической энергией, и потому распространение атомов по сосуду приводит и к распространению энергии. Но каков смысл утверждения, что энтропия возрастает? Ответ можно получить из формулы Больцмана, основываясь на представлении о величине W и деятельности недоступного нашему восприятию демона.

Предположим, что в начальном состоянии облако газа занимает половину всей вселенной, как это показано на первом из рисунков на с. 83. Из опыта мы знаем, что в конечном состоянии равновесия газ распространится по всей вселенной (второй рисунок) и, следовательно, займет вдвое больший по сравнению с начальным объем. В начальном со-



Равновесное состояние вселенной: частицы газа в среднем равномерно рассеяны в доступном им пространстве. Здесь показано только одно из возможных распределений, которых существует множество. Это состояние вселенной может быть достигнуто гораздо большим числом способов, чем начальное состояние, поэтому оно является более вероятным состоянием вселенной.

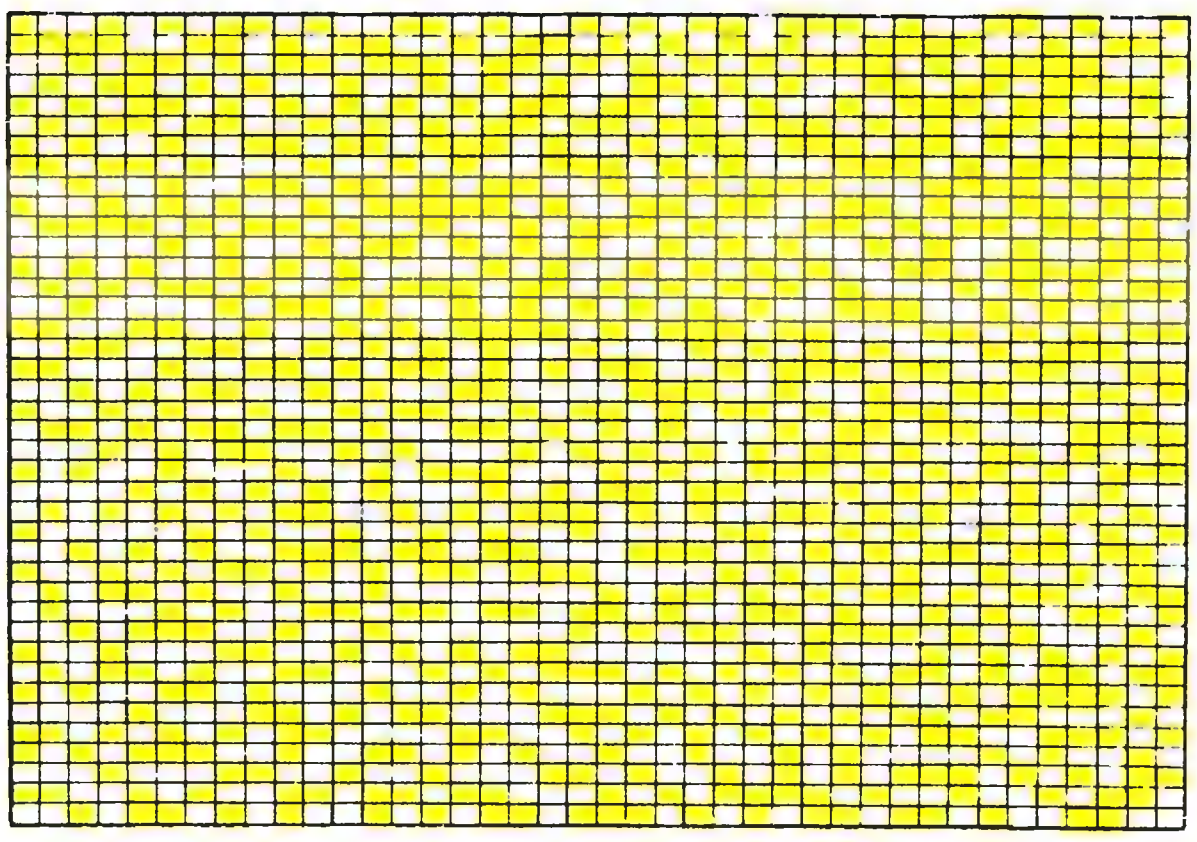
стоянии область деятельности демона ограничивалась левой половиной вселенной; допустим, что некий атом A должен был находиться там. В конечном состоянии демон может перемещать атомы по всей вселенной (для простоты предположим, что все атомы одинаково возбуждены). Теперь атом A может находиться как в левой, так и в правой части вселенной. При этом происходят компенсирующие сдвиги остальных частиц, так как демон (теперь он приобрел облик случайных столкновений) передвигает атомы с места на место, а внешний наблюдатель и не подозревает, что внутренняя структура газа представляет собой бушующий океан.



Начальное состояние вселенной, при котором все 800 частиц газа располагаются в левой половине сосуда.

Когда газу удастся распространиться по всей вселенной, число возможных мест, в которые может поместить демон каждую частицу газа, удвоится. Рассмотрим теперь две частицы. Вторая частица тоже может быть в любой точке вселенной, поэтому число мест ее нахождения соответственно возросло в два раза по сравнению с начальным. Поэтому в случае двух частиц число размещений частиц газа, соответствующих одной и той же энергии, после распространения облака увеличивается в $2 \times 2 = 2^2$ раза. Для трех частиц это увеличение составит $2 \times 2 \times 2 = 2^3$ раз и т. д. Для случая 100 частиц величина W увеличится в 2^{100} раза. Следовательно, согласно формуле Больцмана, энтропия возрастет от $\ln W$ до $\ln(2^{100} W)$.

Увеличение энтропии вследствие распространения облака равно разности этих двух



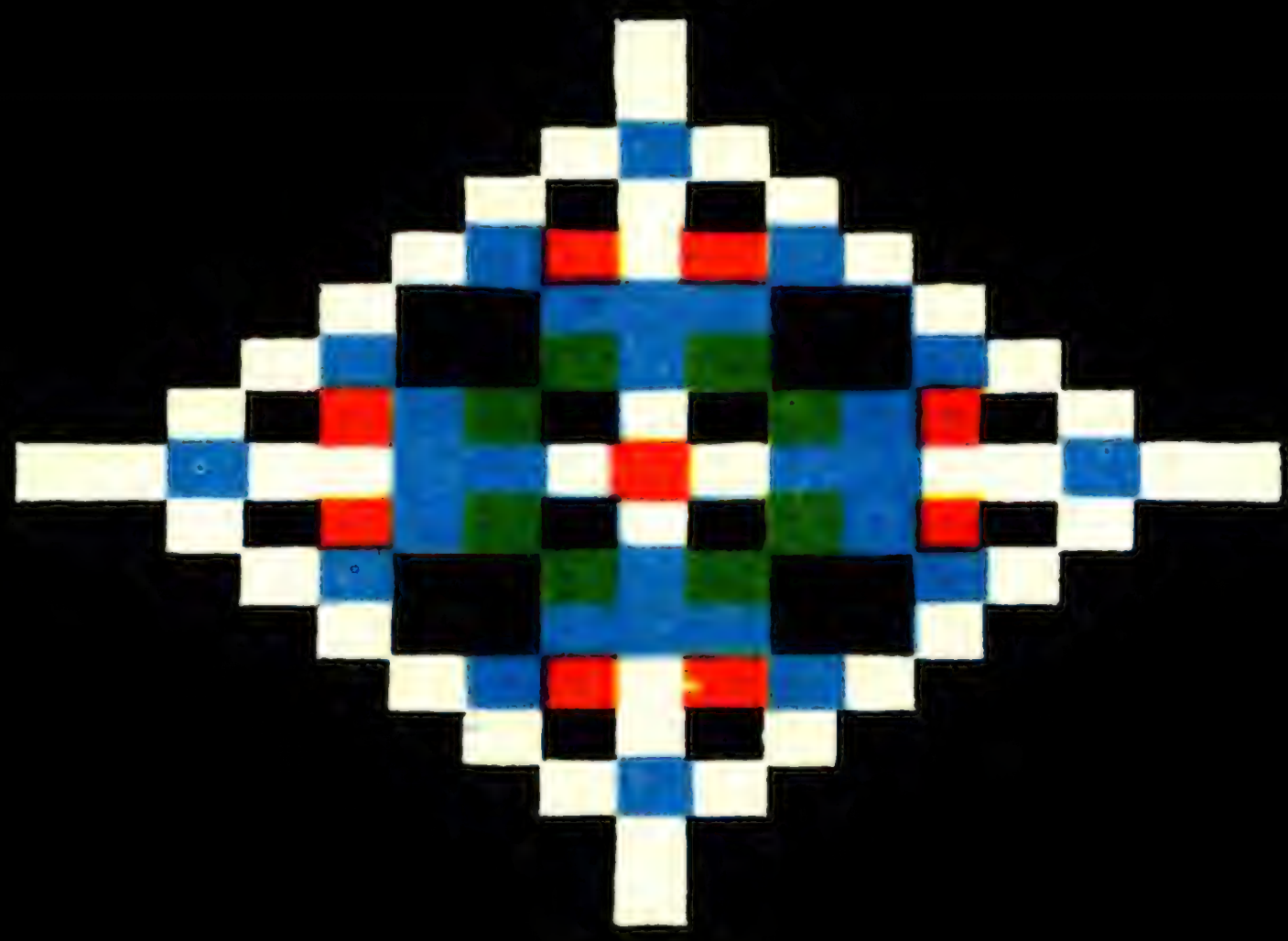
Равновесное состояние вселенной, при котором частицы газа распределены равномерно. Теперь любая частица с равной вероятностью может быть обнаружена как в правой, так и в левой половинах сосуда. Энтропия этого состояния в 800 ln 2 раз превосходит энтропию начального состояния.

величин[1], или $\ln 2^{100}$, что равно $100 \ln 2 = 69{,}3$. Таким образом, как и ожидалось, вновь приходим к увеличению энтропии вселенной.

Следовательно, в формуле Больцмана отражена еще одна особенность рассеяния, что позволяет с ее помощью рассматривать распространение в пространстве объектов, обладающих энергией. В этом смысле формулу Больцмана можно считать универсальной. Отметим, что вне зависимости от того, каким способом рассеивается энергия — путем перехода от одного объекта к другому, посредством распространения и перемешивания носителей энергии или просто вследствие утраты упорядоченности движения внутри объекта, — ее рассеяние всегда соответствует увеличению энтропии. В этом сила формулы Больцмана, которая позволяет вычислить, как происходит деградация в любых ее формах.

---

[1] Здесь используется следующее свойство логарифмов: $\log ax - \log x = \log a + \log x - \log x = \log a$. Далее мы воспользуемся еще одним свойством, а именно: $\log x^a = a \log x$. Эти правила справедливы для логарифмов по любому основанию.



ВСЕСИЛИЕ ХАОСА

5

Итак, мы подошли к поворотной точке в судьбе хаоса. Наш «герой», обреченный на жизнь, полную расточительства, вырождения и общей деградации, явно намерен исправляться.

С одной стороны, перед нами предстал макроскопический мир явлений и процессов. Его символом может служить, например, паровая машина. С другой стороны, мы познакомились с миром внутренних механизмов, лежащих в основе наблюдаемых явлений. Символ этого мира — атом.

Анализ работы тепловых двигателей выявляет асимметрию в действиях природы. Эту асимметрию, как выяснилось, можно резюмировать следующим образом: «При любом естественном изменении энтропия вселенной всегда возрастает». Термин «энтропия», как мы видели, связан с величиной отношения сообщенной системе теплоты к температуре системы. Мы также убедились в экономических последствиях указанной асимметрии: существует верхний предел эффективности теплового двигателя — это своего рода пошлина, которую необходимо выплачивать природе в процессе преобразования теплоты в работу. Размер этой «пошлины» (а следовательно, и эффективность) зависит от соотношения температур нагревателя и холодильника, при которых работает двигатель.

Анализ мира атомов показал, что, по-видимому, все естественные процессы должны сопровождаться рассеянием энергии. Уточнив смысл термина «рассеяние», мы установили, что он означает распространение энергии как путем перемещения носителя энергии, так и путем ее перехода от одного носителя к другому. Кроме того, выяснилось, что рассеяние энергии означает также утрату упорядоченности в движении носителей энергии. Мы утверждали, что все процессы в мире по существу сводятся к проявлениям всеобщего рассеяния энергии. При этом обнаруживается, что в основе спонтанных процессов лежит непреднамеренное, случайное распространение энергии, возможное благодаря отсутствию каких-либо ограничений.

Формула, выгравированная на надгробии Больцмана, как бы олицетворяет мост между двумя мирами. Она связывает энтропию, с которой мы встречаемся в повседневной жизни, с мерой рассеяния энергии, которую можно интерпретировать на основе событий, происходящих в микромире. Вселенная, как мы видели, неотвратимо проходит через состояния, вероятность которых неуклонно возрастает. Как только достигается какое-либо новое состояние (в результате любого естественного процесса), Вселенная навсегда расстается со своим прошлым, так как любой возврат в прежнее состояние слишком маловероятен, чтобы его стоило учитывать.

Это универсальное свойство явлений, происходящих вокруг и внутри нас. Но природа избрала весьма необычный путь к полному хаосу. Порой (по сути дела, довольно часто) она движется к нему весьма неравномерно. Мир деградирует не монотонно. То здесь, то там наблюдаются акты созидания (например, строятся здания или формируются мнения)[1]. Спад ко всеобщему хаосу не монотонен — он скорее похож на неспокойную поверхность

---

[1] Здесь автор, на наш взгляд, проводит излишне вольное сравнение явлений из области техники и из социальной сферы; они имеют совершенно различную природу и вряд ли могут рассматриваться в рамках одного и того же закона. — *Прим. перев.*

порожистой реки. В некоторой *локальной* области хаос может уменьшаться, но это происходит за счет возникновения еще большего хаоса где-то в другом месте[1].

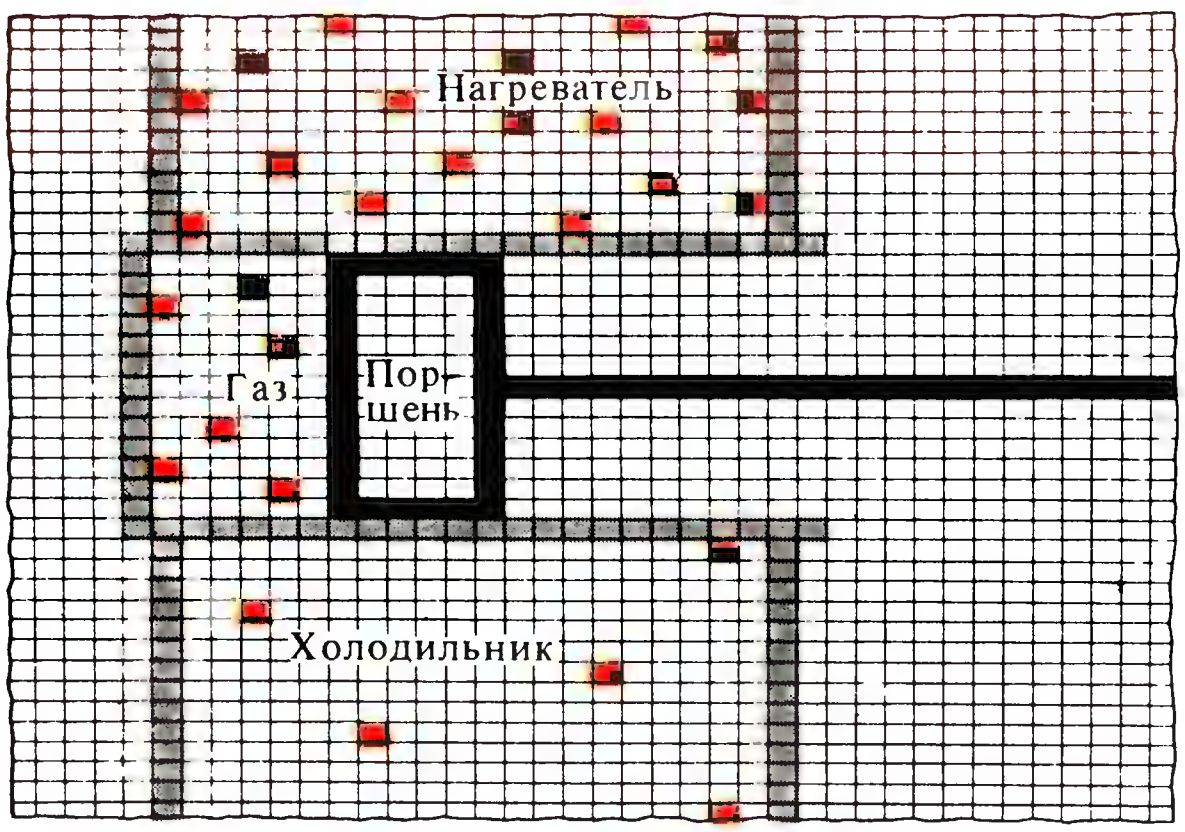
Теперь нам необходимо вскрыть цепочку связей, которые сопровождают переход природы к хаосу. Вернемся для этого к циклу Карно, но теперь уже вооруженные новыми представлениями о случайном и бесцельном поведении атомов и энергии. Анализ цикла Карно позволит нам понять, каким образом утрата качества энергии в мире может вызвать локальное уменьшение хаоса. Затем мы исследуем потенциальные возможности хаоса в создании новых структур.

Цикл Карно «под микроскопом»

Построить простую модель двигателя Карно можно, используя показанную здесь вселенную Марк II. Напомним, что вселенная Марк II аналогична вселенной Марк I, с той разницей, что интересующая нас система окружена безграничным пространством, причем нагреватель располагает неисчерпаемым запасом энергии, а холодильник может поглотить ее в неограниченном количестве (т. е. оба они являются *термостатами. — Перев.*). Диаграмма цикла Карно, описанная в гл. 1, изображена на следующем рисунке. Теперь необходимо установить, каким образом случайное рассеяние энергии приводит к возникновению упорядоченного движения. Иными словами, нам предстоит выяснить на *микроскопическом уровне*, каким образом теплота превращается в работу.

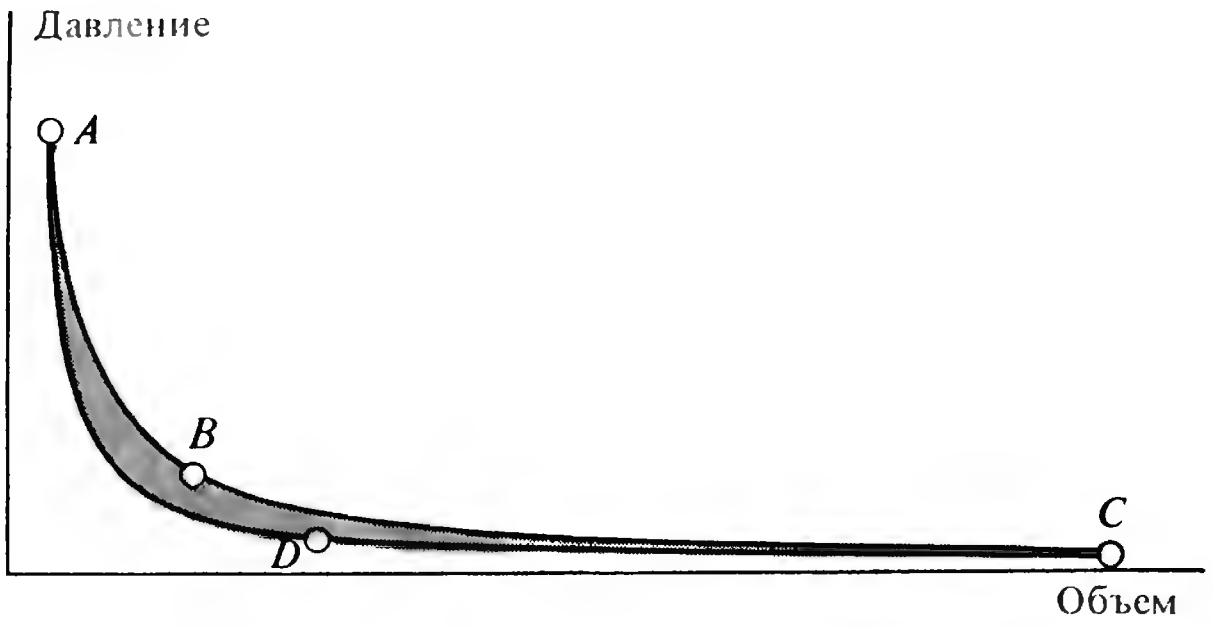
В начале цикла (точка *A*) рабочее тело (газ) находится при температуре источника теплоты (нагревателя). Это означает, что доля возбужденных (и невозбужденных) атомов в обеих системах одинакова. (Для простоты принимается, что энергия, необходимая для возбуждения атома в рабочем теле и окружающей среде, одинакова.) Атомы газа могут свободно перемещаться и соударяться с любыми объектами, встречающимися на их пути.

Все стенки двигателя, кроме одной, жестко закреплены. Исключение составляет лишь поршень. Отличительная особенность рассматриваемого двигателя состоит в том, что по крайней мере одна его стенка может перемещаться в результате соударений атомов. Таким образом, двигатель существенно асимметричен: он направленно реагирует на случайные толчки. Поверхность поршня, по существу, служит экраном, который «сортирует» частицы по направлениям движения и реагирует только на соударения с частицами, движущимися перпендикулярно ему; частицы, движущиеся параллельно поверхности поршня, не вызывают



Модель двигателя Карно во вселенной Марк II. Неизменное количество газа заключено в цилиндре; нагреватель и холодильник могут быть изолированы от него (ср. с рисунком на с. 25).

[1] Подчеркнем, что этот вывод всегда следует иметь в виду при оценке глобальных последствий (прежде всего экологических) тех или иных технических мероприятий (особенно в энергетике, транспорте и т. п.). — *Прим. перев.*



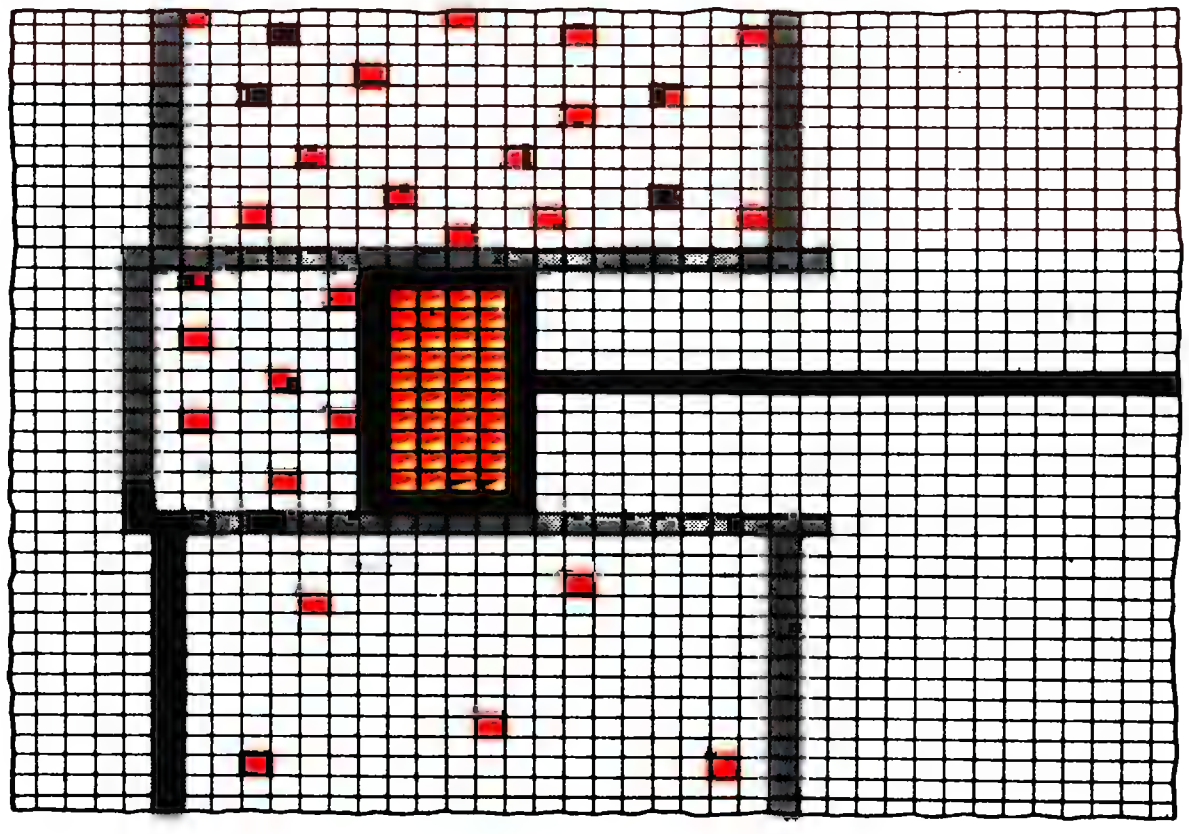
Индикаторная диаграмма цикла Карно (она вполне аналогична диаграмме, изображенной на с. 29).

ответной реакции[1]. Таким образом, в двигателе как бы происходит разделение частиц в зависимости от направления движения. Направленное движение поршня в двигателе является следствием описанной асимметрии. Использование теплоты для получения работы основано на том (опытном) факте, что хаотическое тепловое движение частиц можно преобразовать в упорядоченное посредством асимметричного отклика.

Неупорядоченное тепловое движение частиц газа преобразуется в упорядоченное движение частиц поршня, а затем и любых других элементов, с которыми поршень жестко соединен. В результате некоторые частицы газа, отдав энергию своего движения, перейдут в невозбужденное состояние. Однако при обратном ходе поршня газ остается в тепловом контакте с нагревателем, и энергия, как обычно, продолжает случайным образом переходить от одного атома к другому. Поэтому отношение числа возбужденных атомов к числу невозбужденных фактически остается прежним. Таким образом, участок *AB* диаграммы цикла является результатом бесцельного блуждания атомов; при этом наличие асимметрии окружающей среды позволяет выделить из неупорядоченного движения упорядоченную составляющую.

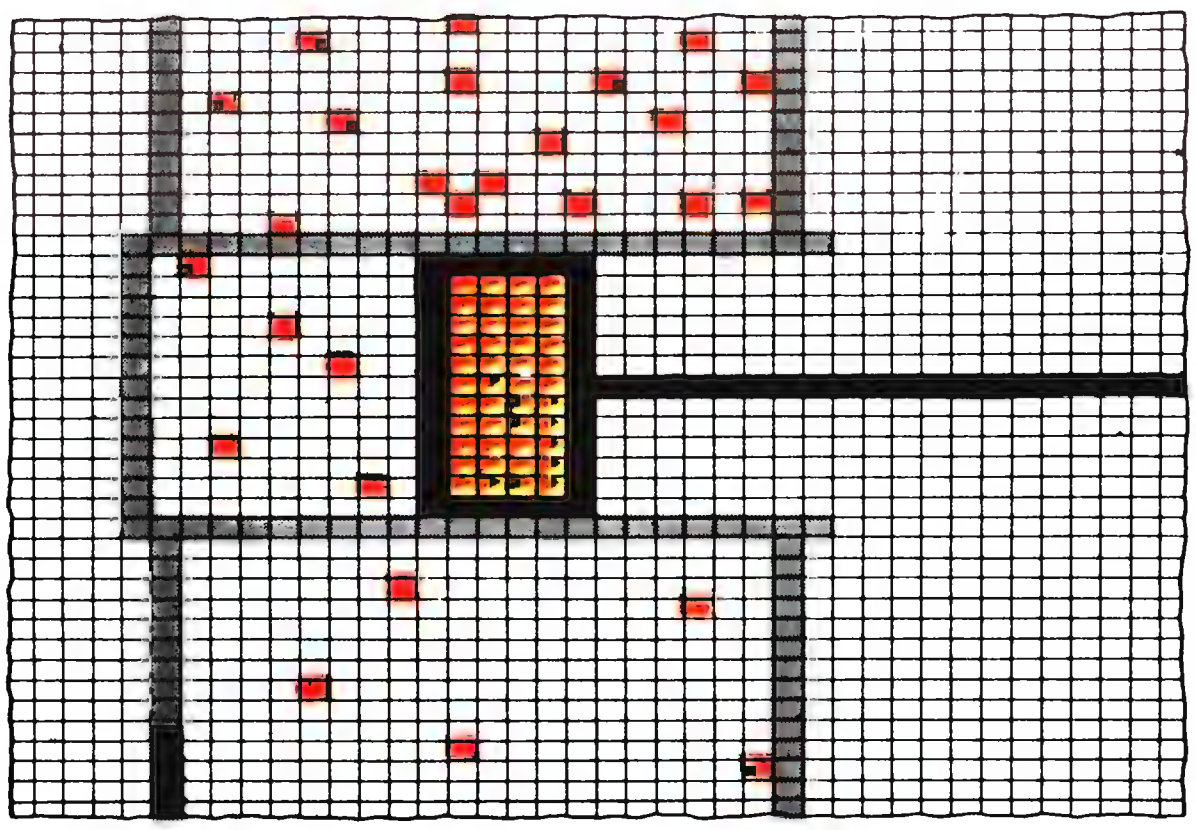
В точке *B* цикла тепловой контакт с окружающей средой нарушается. Поршень продолжает выдвигаться под действием соударений, но энергии извне — от источника теплоты к газу — не поступает. На этой, адиабатической, стадии атомы газа переходят в невозбужденное состояние, отдавая свою энергию поршню. Отношение числа возбужденных атомов к числу невозбужденных уменьшается, а следовательно, понижается температура.

В точке *C* поворот коленчатого вала обращает движение поршня — при этом устанавли-



Явления, происходящие на микроскопическом уровне при изотермическом рабочем ходе от точки *A* к точке *B*. Энергия теплового движения возбужденных атомов газа передается в виде упорядоченного движения частицам поршня, но энергия атомов газа восстанавливается благодаря тепловому контакту между газом и нагревателем; при этом температура (отношение числа возбужденных атомов к числу невозбужденных) газа не изменяется.

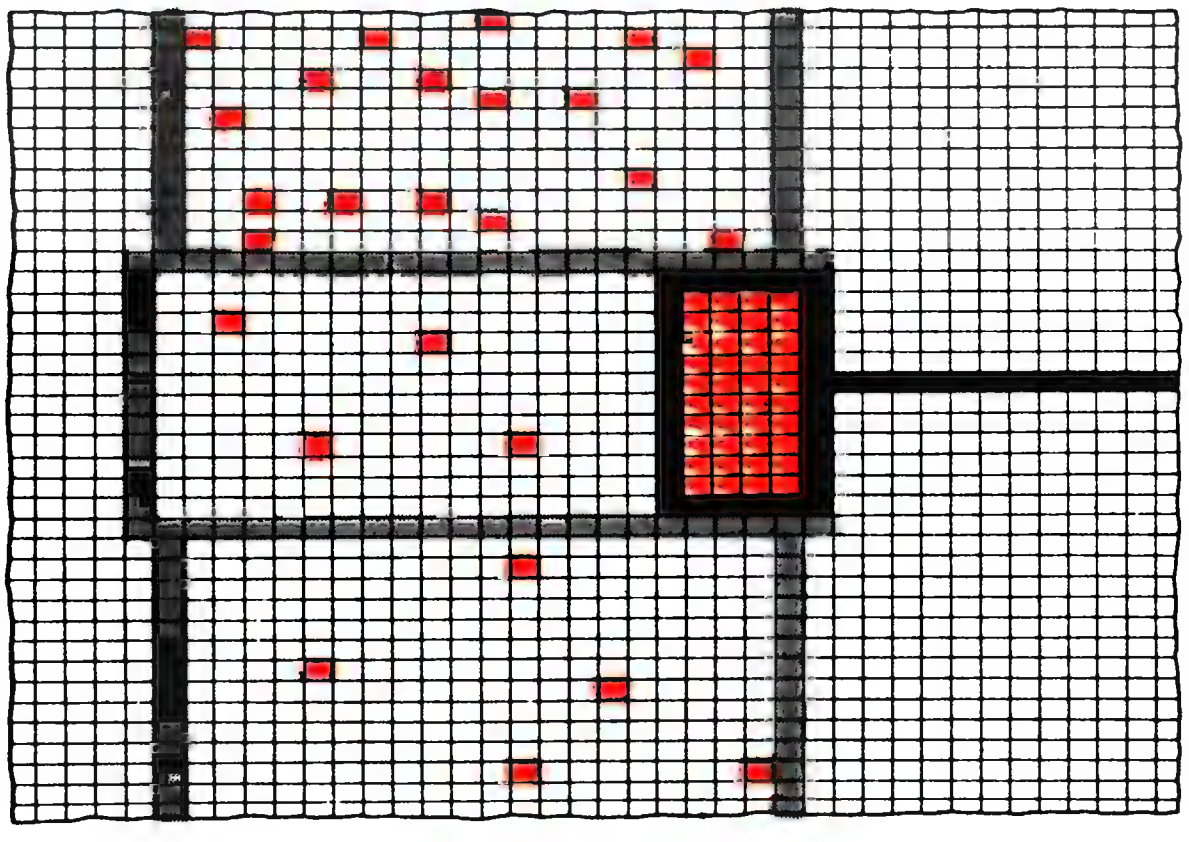
[1] Точнее, следовало бы сказать, что поршень реагирует на перпендикулярную к нему составляющую движения частицы (скорости или импульса), если поршень абсолютно гладкий. — *Прим. перев.*



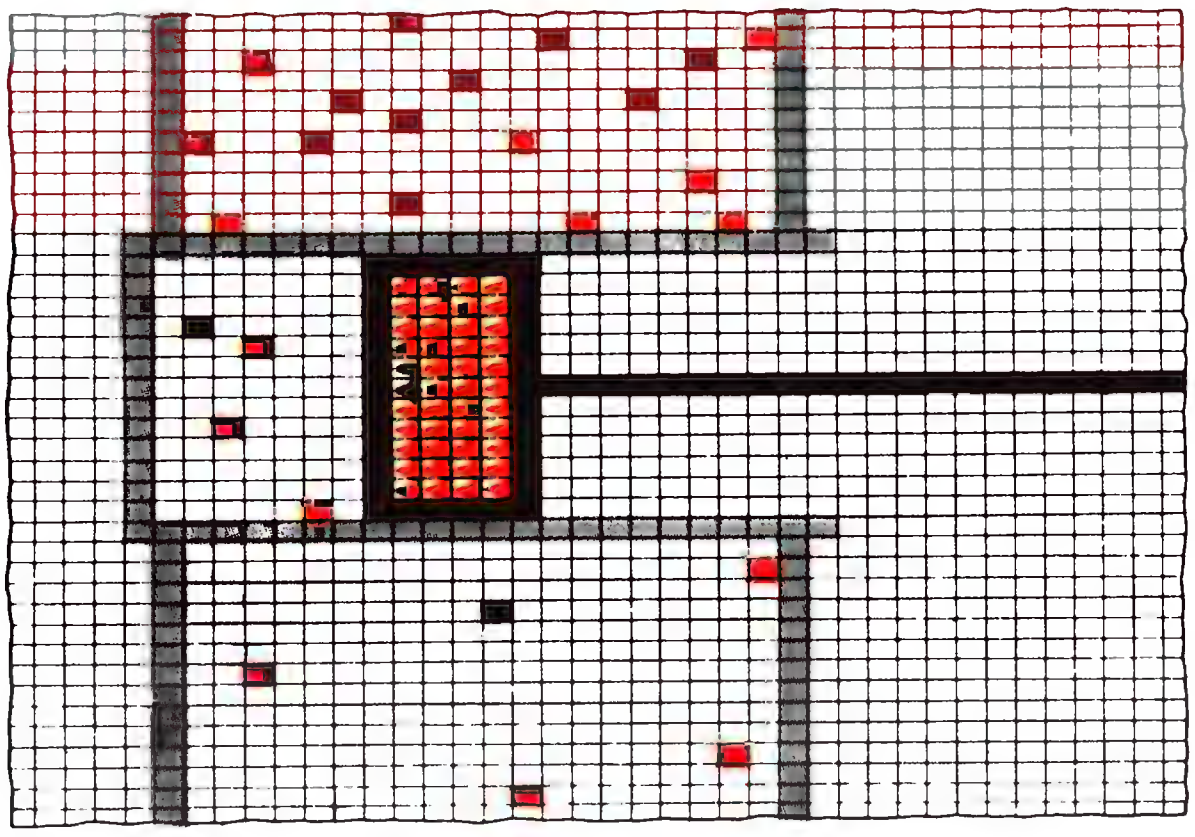
Явления, происходящие на микроскопическом уровне при адиабатическом рабочем ходе от точки *B* до точки *C*. Хотя тепловое движение продолжает превращаться в упорядоченное движение частиц поршня, тепловая изоляция газа означает, что состояние возбуждения не возобновляется. Число возбужденных атомов уменьшается, поэтому температура падает. (Напомним, что в двигателе число атомов внутри цилиндра остается постоянным: в модели эта особенность отражена неверно.)

вается тепловой контакт с холодильником. Теперь упорядоченное движение вдвигающегося поршня вынуждает сталкивающиеся с ним частицы газа двигаться быстрее. Подобная картина наблюдается, например, когда шарики пинг-понга после удара ракеткой начинают двигаться быстрее. Поэтому процесс сжатия газа можно представить как игру в пинг-понг одновременно множеством шариков. При этом над газом совершается *работа,* так как энергия упорядоченного движения частиц поршня передается частицам газа. Однако частицы газа настолько часто сталкиваются между собой, что через доли секунды их движение становится полностью неупорядоченным. Таким образом, несмотря на совершаемую работу, упорядоченность движения исчезает столь быстро, что налицо полная неупорядоченность. Хотя все большее количество частиц газа переходит в возбужденное состояние, газ не становится горячее. Соударения частиц газа между собой и со стенками двигателя обеспечивают постоянство температуры газа, которая остается равной температуре холодильника, в тепловом контакте с которым теперь находится газ.

В точке *D* тепловой контакт с холодильником нарушается, и сжатие становится адиабатическим. Частицы поршня продолжают передавать энергию частицам газа, тем самым возбуждая их; в результате все бóльшее число частиц газа переходит в возбужденное состояние. Теперь атомы газа не могут отдать свою энергию окружающей среде, поэтому работа, которую совершает вдвигаемый поршень над газом, повышает температуру последнего. Таким образом, мы возвращаемся в точку *A* — цикл завершился.



Коленчатый вал повернулся так, что поршень начинает вновь двигаться, сжимая газ. На микроскопическом уровне это означает, что упорядоченное движение частиц поршня вызывает движение частиц газа. Это движение некоторое (непродолжительное) время является согласованным, но затем быстро деградирует, принимая тепловой характер. Другими словами, поршень приводит атомы в возбужденное состояние. Поскольку теперь газ находится в тепловом контакте с холодильником, излишняя энергия отдается последнему, так что доля возбужденных атомов (и следовательно, температура) не изменяется.



На заключительной адиабатической стадии (от точки *D* до точки *A*) вдвигающийся поршень продолжает возбуждать атомы. Энергия не может уходить из системы, так как последняя находится в тепловой изоляции, поэтому число возбужденных атомов (и соответственно температура) возрастает.

В результате совершения этого замкнутого цикла возникло больше беспорядка, чем порядка. Упорядоченный подъем груза, с которым жестко скреплен поршень, — это процесс, в котором полностью отсутствует производство энтропии (до тех пор, пока этот процесс можно считать квазистатическим). Мы отбираем энергию от нагревателя, тем самым уменьшая его неупорядоченность: дело в том, что при этом уменьшается число возбужденных атомов и «демону» остается меньше возможностей для перестановок. В холодильник возвращается лишь часть отобранной энергии. При условии что температура холодильника достаточно низка (т. е. мало́ отношение числа возбужденных атомов к числу невозбужденных), «демон», обитающий в холодильнике, приобретет больше благоприятных возможностей для размещения состояний возбуждения по атомам, чем их потеряет «демон», пребывающий в нагревателе. Поэтому даже малая добавка к энергии холодильника резко увеличивает степень его хаотизации (так, громкий разговор в библиотеке производит бо́льшее действие, чем на шумной людной улице). Поэтому, возбудив несколько атомов в холодильнике (необходимое количество зависит от числа уже имеющихся возбужденных атомов, т. е. от температуры холодильника), мы создадим в мире больше беспорядка, чем в нем существовало ранее, — и это произойдет, несмотря на некоторое снижение беспорядка,

С помощью двигателей можно поднимать кирпичи, блоки и балки, т. е. строить здания. Теперь нам ясно, что по существу эти строения — результат *разрушения*. (Фото Кима Стила.)

обусловленное отбором энергии от нагревателя. Таким образом, действие двигателя и совершение им работы за счет теплоты есть самопроизвольный, естественный процесс.

Этот факт можно выразить иначе. Состояние вселенной в момент окончания цикла характеризуется большей вероятностью, чем ее начальное состояние. Здесь вероятность рассматривается с точки зрения, принятой в гл. 4, а именно: конечное состояние может быть достигнуто бóльшим числом способов, чем начальное. Следовательно, вселенная спонтанно перешла в новое состояние и осталась в нем. Достижение этого более вероятного состояния сопровождается подъемом груза, что соответствует локальному уменьшению беспорядка; последнее, однако, возникает за счет создания беспорядка где-то в другом месте.

За время, пока цикл полностью завершился, мир успел измениться. Энергия была отобрана от нагревателя и отдана холодильнику, но при этом часть ее пошла на подъем груза. С помощью рассмотренного двигателя можно поднять кирпичи, блоки и балки, которые пойдут на постройку красивого здания. Заметим, однако, еще раз, что красота этой постройки будет достигнута за счет *разрушения* порядка где-то в другом месте вселенной.

Двигатель Стирлинга

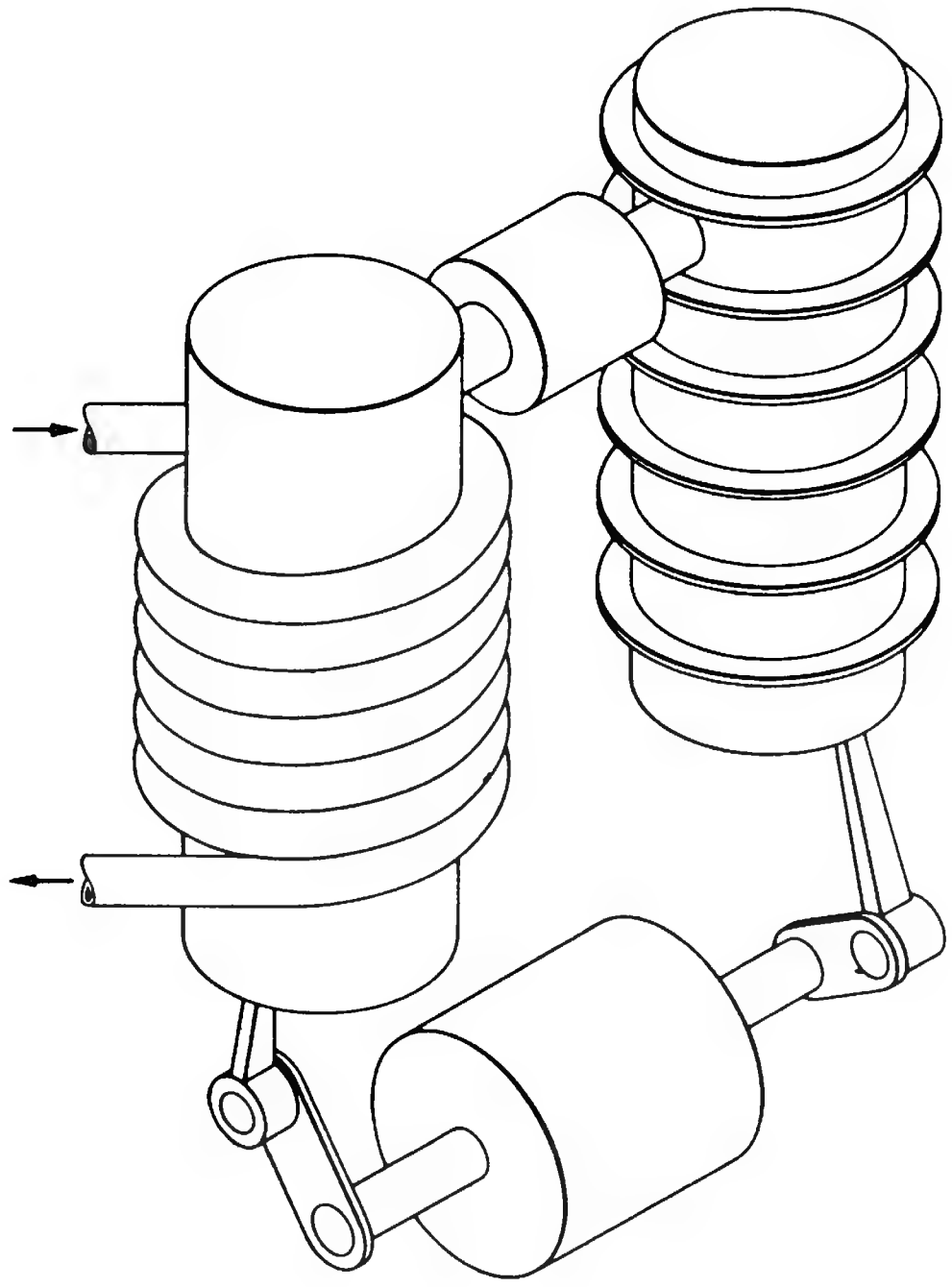
Двигатель Карно — это не реальная конструкция. Понять, почему он не может иметь практического значения, можно, в частности, из рисунка, приведенного на с. 88. Площадь, ограниченная циклом, очень мала. Хотя цикл и обладает большим к. п. д. (если проходится квазистатически), при каждом повороте коленчатого вала производится очень мало работы. Далеее в этой главе мы рассмотрим некоторые циклы, широко используемые в технике. Мы увидим, что совершение каждого из них сопровождается созданием хаоса, хотя на первый взгляд их работа обусловлена только потреблением топлива. Наши грузовики, автомобили и реактивные самолеты движутся за счет увеличения беспорядка в окружающем нас физическом мире.

Роберт Стирлинг, живший в начале XIX в., был священником. В то время люди часто получали увечья и гибли из-за взрывов, вызванных резким повышением давления в паровых машинах. Запросы инженеров опережали возможности металлургов. Требовалась сталь, способная выдерживать высокое давление, а она тогда отсутствовала. Как приличествовало его сану, Роберт Стирлинг скорбел по человеческим трагедиям, и это побудило его сконструировать двигатель, который должен был работать при более низких и поэтому менее опасных давлениях.

Двигатель Стирлинга долгое время пребывал в забвении, но в последние годы он был вновь возращен к жизни. Вспомнили о нем потому, что этот двигатель мало загрязняет окружающую среду, является автономным и малошумным. Двигатель Стирлинга оказался очень удобным для использования в режиме холодильника, т. е. при обращении цикла.

Двигатель Стирлинга состоит из двух цилиндров, снабженных поршнями, и специального устройства, называемого *регенератором* (Стирлинг, родом шотландец, называл его экономайзер), который располагается в трубке, соединяющей эти цилиндры. Поршни связаны с валом, однако соединение должно быть выполнено столь искусным образом, что долгое время это служило основным препятствием к практической реализации двигателя. Назначение указанного соединения — координировать сложную последовательность движений поршней, которую мы опишем ниже. Один из цилиндров нагревается в результате сгорания топлива или путем электроподогрева. Другой цилиндр поддерживается в холодном состоянии с помощью вентилятора или потока воды. В модели двигателя во вселенной Марк II один из цилиндров постоянно находится в контакте с «неисчерпаемым» нагревателем, а другой — с «ненасыщаемым» холодильником.

Наличие регенератора — отличительная особенность двигателя Стирлинга. Он состоит из набора металлических ребер или катушки, скрученной из проволоки, и обладает двумя особенностями. Во-первых, он не должен быть слишком хорошим проводником тепла, так



Идеальный двигатель Стирлинга. Левый цилиндр поддерживается горячим благодаря потоку горячей жидкости или газа (или путем фокусировки солнечной энергии), правый цилиндр все время остается холодным, что достигается, например, протеканием холодной воды. Между цилиндрами расположен регенератор. Два поршня связаны через сложную систему кривошипов и шатунов, которые обеспечивают согласованное движение поршней обоих цилиндров.

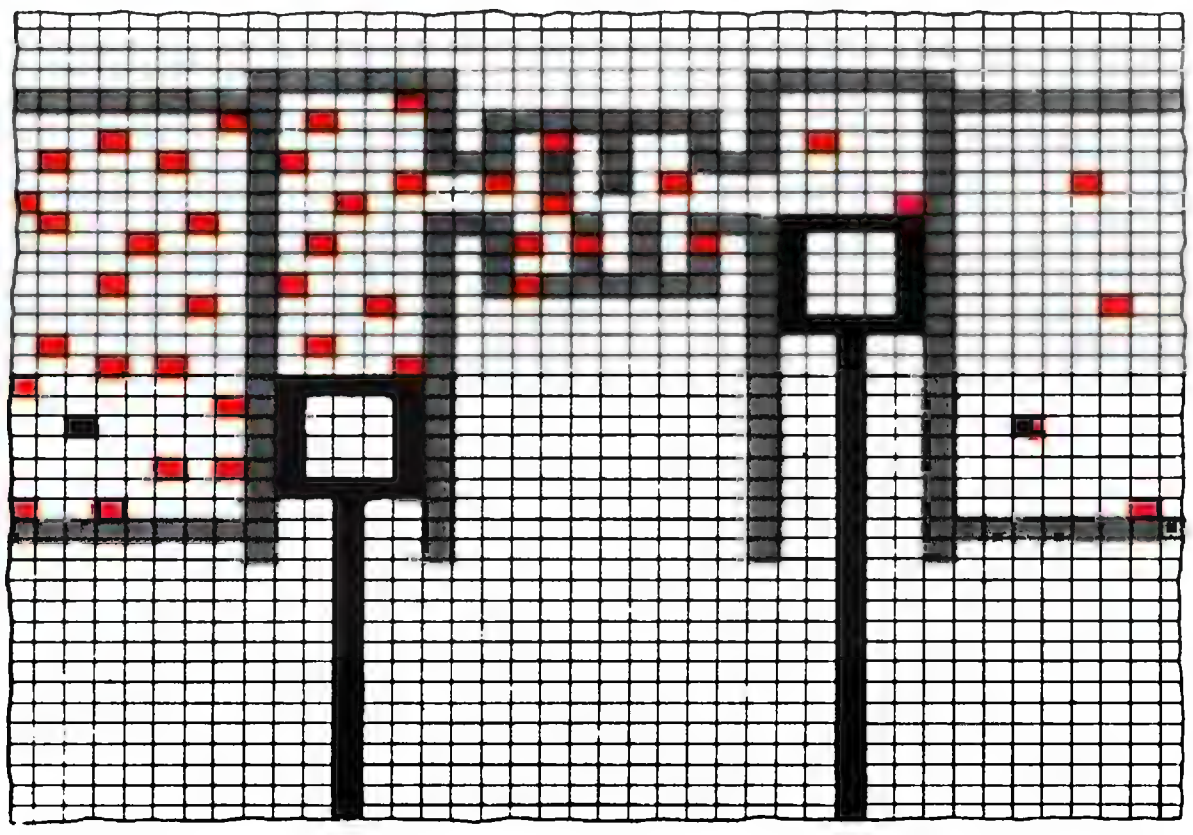
как располагается между холодным и горячим цилиндрами, а разность температур между ними должна сохраняться неизменной. Во-вторых, он должен работать как временный резервуар, поглощающий теплоту, когда через него протекает нагретый газ, и отдающий эту теплоту, когда через него протекает холодный газ. Он выполняет, таким образом, функцию регенерации: согревает холодный и охлаждает горячий газ.

В начале работы поршни в цилиндрах занимают положения, показанные на рисунке. Поршень в холодном (правом) цилиндре (далее будем обозначать его поршень 2) полностью вдвинут, а поршень в горячем (левом) цилиндре (обозначим его поршень 1) наполовину выдвинут. Поршень 1 вдвигается, в то время как поршень 2 остается неподвижным. Это рабочий ход двигателя. Коленчатый вал поворачивается, и энергия от нагревателя поступает в систему, как это происходило и в двигателе Карно. (В модельной вселенной эта стадия показана на рисунке.) В итоге мы попадаем в точку *B* на диаграмме цикла.

В точке *B* связь между поршнями такова, что, когда поршень 1 вдвигается в цилиндр, поршень 2 выдвигается наружу. Это сохраняет объем газа постоянным в процессе его перетекания из одного цилиндра в другой. При этом газ обладает высокой температурой, а в процессе перетекания он остывает, нагревая при этом регенератор (возбужденные атомы газа сталкиваются с атомами временного резервуара). Это охлаждение газа при постоянном объеме приводит к уменьшению его давления, и мы попадаем в точку *C* на диаграмме цикла.

В точке *C* хитроумное соединение Стирлинга удерживает поршень 1 в покое, в то время как поршень 2 вдвигается внутрь. При этом газ сжимается, но его температура не возрастает, так как цилиндр соединен с холодильником. Энергия выходит наружу, и давление газа изотермически возрастает. Таким образом, мы попадаем в точку *D* на диаграмме цикла. Заметим, что в результате всех этих действий теплота переходит от нагревателя к холодильнику.

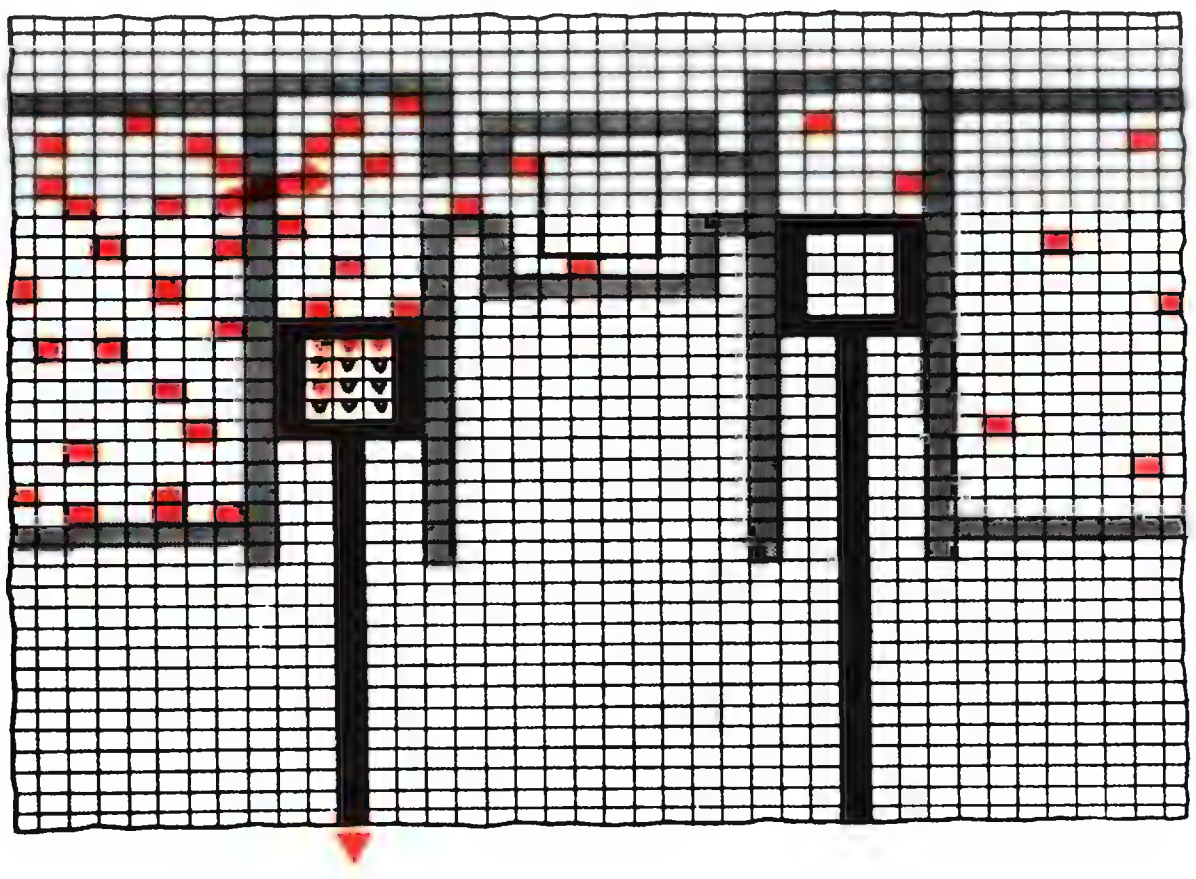
Четвертый этап замыкает цикл. Чтобы попасть из точки *D* в точку *A*, поршень 1 вы-

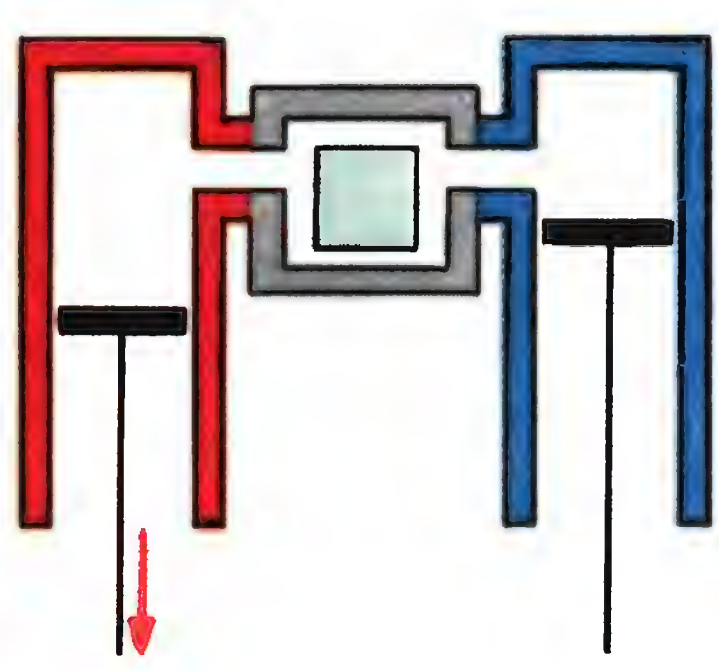


Модель двигателя Стирлинга во вселенной Марк II. Горячий цилиндр постоянно находится в контакте с нагревателем (слева), холодный — в контакте с холодильником (справа). Регенератор расположен между цилиндрами.

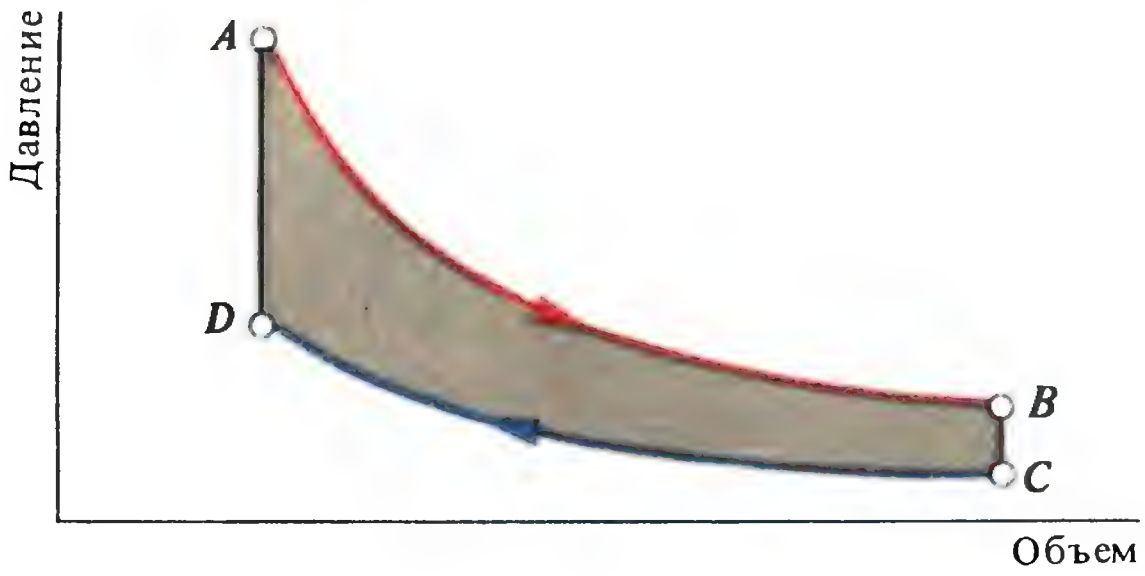
двигается, а поршень 2 вдвигается. При этом объем газа сохраняется постоянным (линия на диаграмме цикла идет вертикально), и газ переходит из холодного цилиндра в горячий через регенератор; в процессе этого перехода газ нагревается за счет энергии, ранее запасенной в регенераторе. Таким образом, в результате нагревания газа регенератор одновременно охлаждается до температуры своего начального состояния. Теперь мы вернулись в точку *A* — регенератор вновь готов к поглощению теплоты, и цикл может начинаться снова.

Двигатели Стирлинга и Карно аналогичны в том, что каждый из них работает за счет отбора высококачественной энергии от нагревателя и отдачи ее холодильнику; таким образом, работа совершается за счет деградации энергии. Более того, к. п. д. обоих тепловых двигателей одинаковы при условии, что оба двигателя работают идеально и циклы совершаются квазистатически; при этом количество энергии, отдаваемой холодильнику во избежание создания большего порядка во вселенной, одинаково для обоих двигателей.





Рабочий ход двигателя Стирлинга. На этой стадии (соответствующей перемещению из точки *A* в точку *B* на индикаторной диаграмме) левый поршень 1 выдвигается изотермически, а правый поршень 2 остается неподвижным. Энергия вводится в систему от нагревателя, и тепловое движение преобразуется в упорядоченное движение частиц горячего поршня 1.



Индикаторная диаграмма цикла Стирлинга: «горячая» изотермическая стадия обозначена красным, «холодная» — синим.

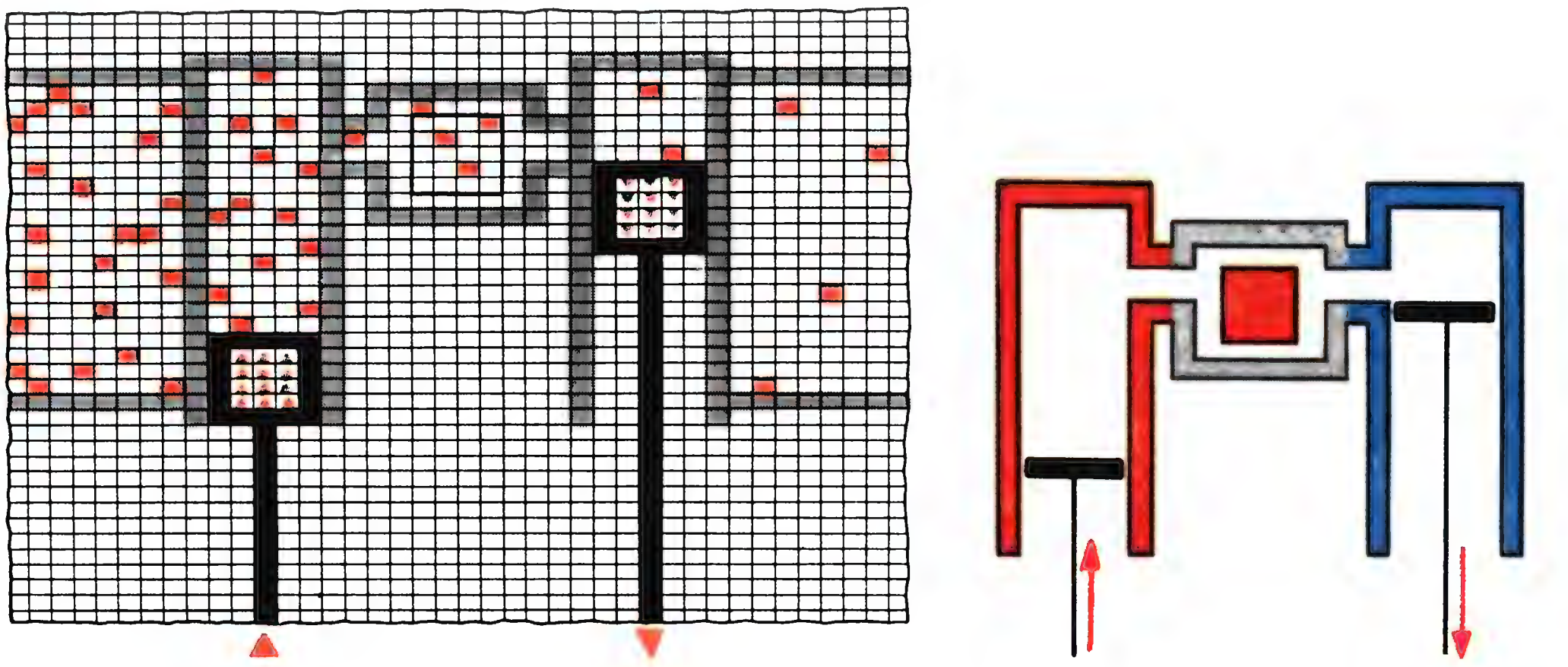
Следовательно, к. п. д. двигателя Стирлинга описывается формулой, полученной для двигателя Карно, т. е.

$$\text{к. п. д.} = 1 - T_{\text{хол}}/T_{\text{нагр}}.$$

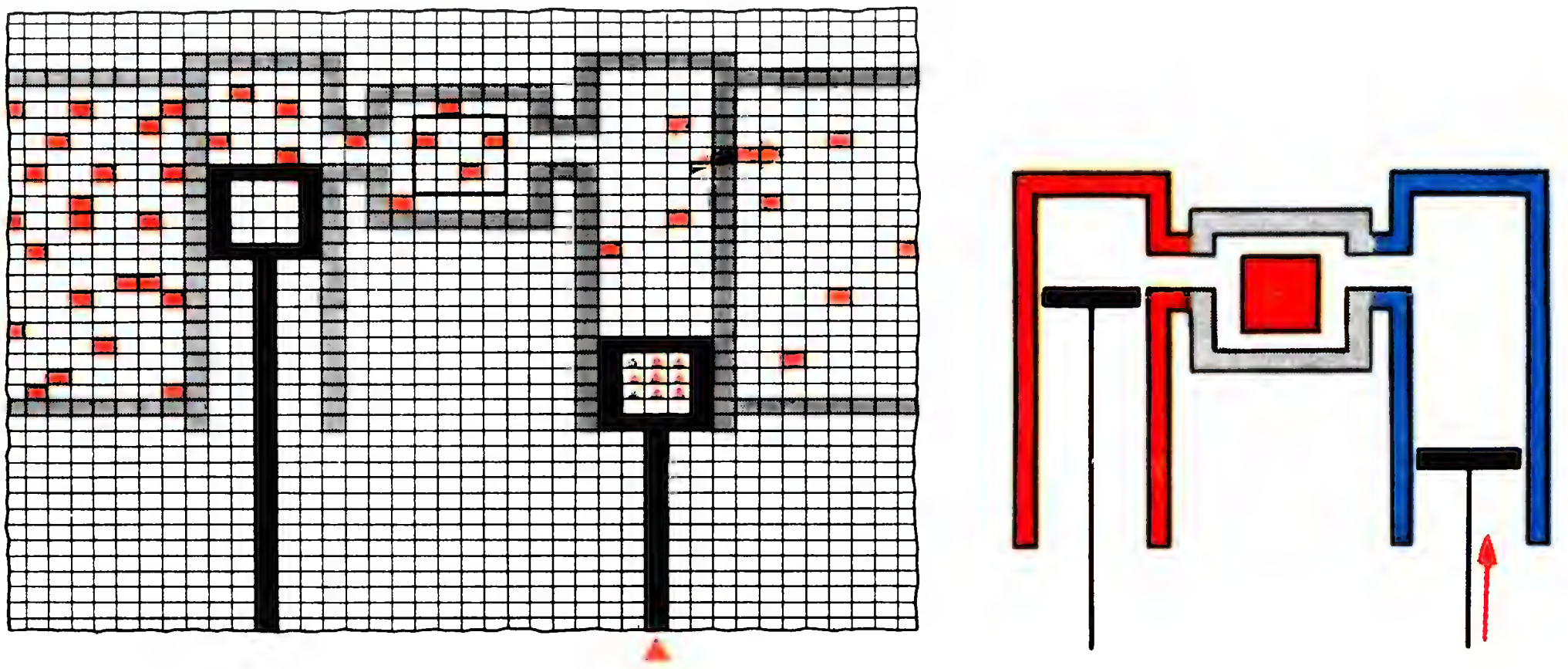
Между этими двигателями, имеется, однако, и различие. Площадь, ограниченная на диаграмме циклом двигателя Стирлинга, превышает площадь, ограниченную циклом Карно. Это означает, что за каждый цикл двигатель Стирлинга производит больше работы (он должен при этом также поглотить больше теплоты, так что выражение для к. п. д. не меняется).

Двигатель Стирлинга, возможно, и в самом деле более производителен, но и громоздкость его в любом случае налицо. Поэтому первые двигатели Стирлинга были довольно бесполезными сооружениями, связь между поршнями понижала к. п. д. двигателя из-за трения, регенератор тоже был далек от совершенства. Тем не менее двигатель, который может работать на любом топливе, включая солнечную энергию, обладает очевидными преимуществами. Современная инженерная мысль сделала двигатели Стирлинга практически реализуемыми. В настоящее время существуют двигатели Стирлинга, способные развить мощность в 5000 л. с. (или около 3,5 МВт).

Более того, поскольку двигатель Стирлинга работает при *внешнем* сгорании топлива, последнее может сжигаться полностью, а это позволяет уменьшить выбросы, загрязняющие среду.

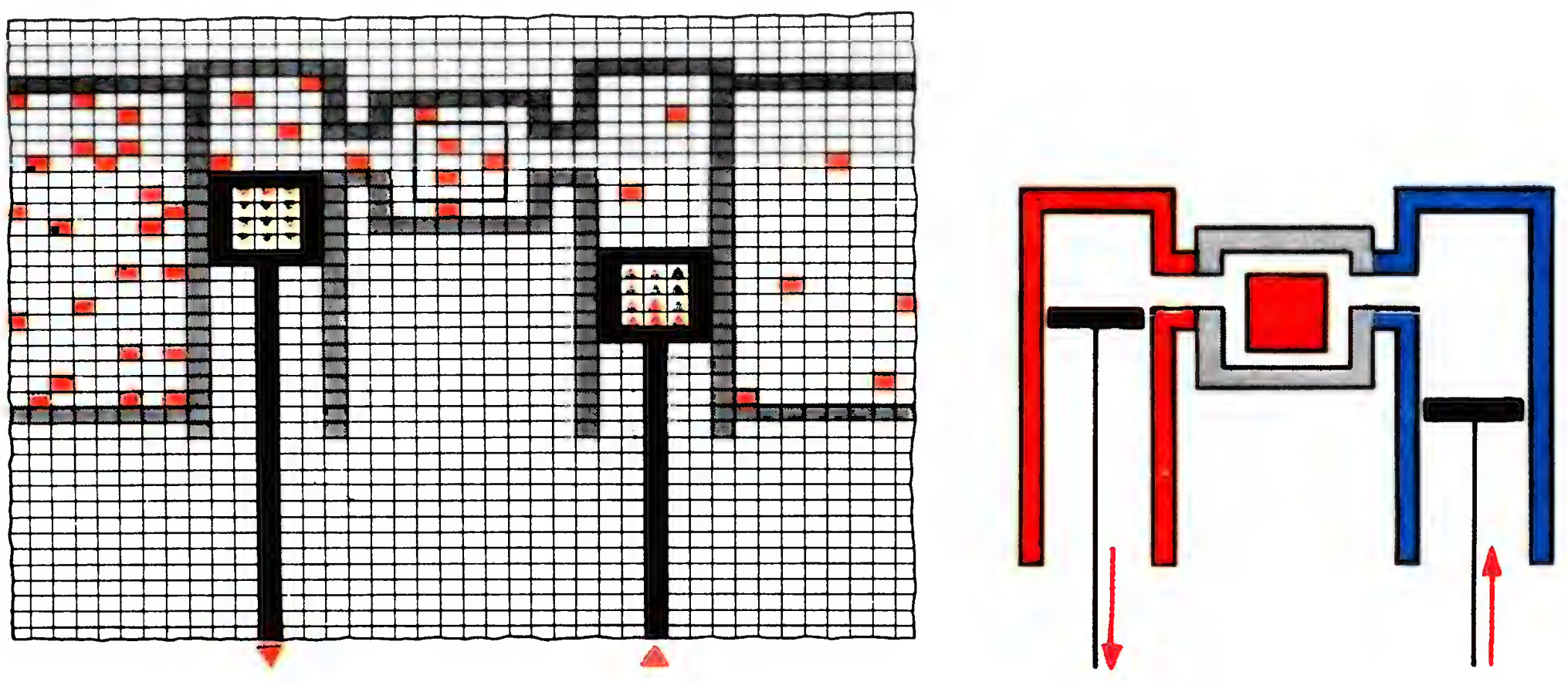


Стадия цикла — переход от точки *B* к точке *C*. Горячий поршень 1 вдвигается и одновременно холодный поршень 2 выдвигается. При этом объем рабочего газа сохраняется постоянным. Когда теплый газ протекает через регенератор, энергия расходуется на возбуждение его молекул, причем сам газ охлаждается.

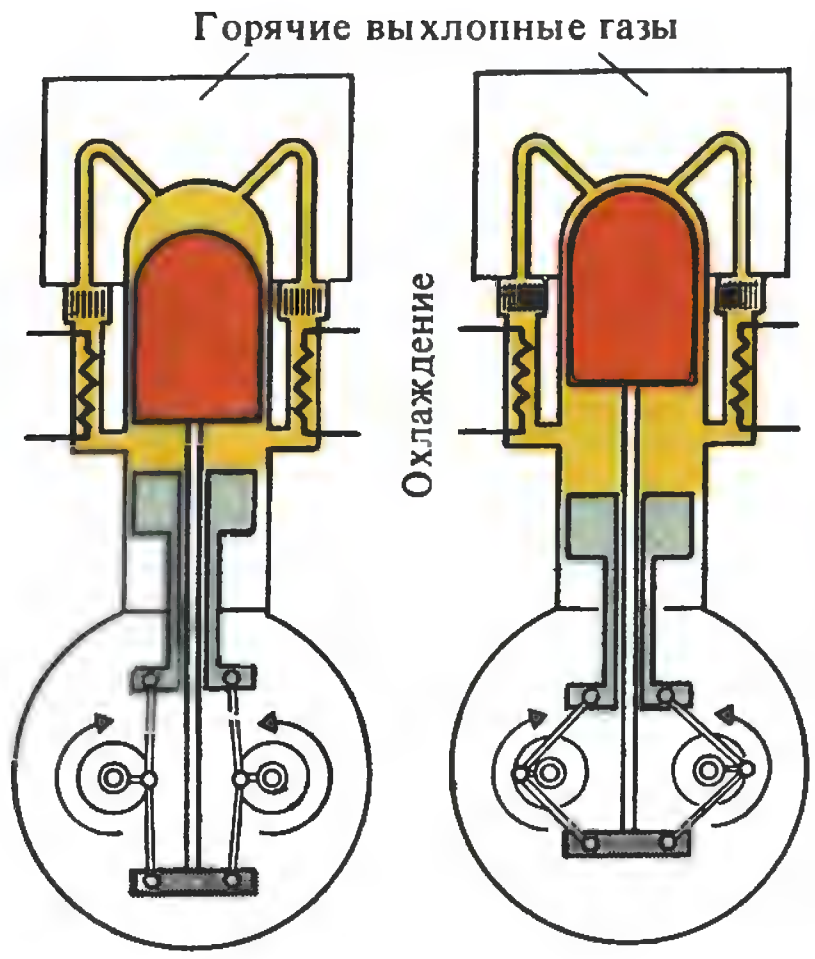


Следующая стадия цикла — переход от точки *C* к точке *D*. Теперь горячий поршень 1 покоится, а холодный поршень 2 вдвигается, при этом возбуждаемые атомы отдают свою энергию холодильнику. Это стадия изотермического сжатия, в ходе которой производится работа над холодным газом.

Типичная конструкция действующего двигателя Стирлинга может быть сходна с изображенной на рисунке; ниже приведена соответствующая ей диаграмма цикла. Эта диаграмма отличается от диаграммы идеального цикла, но их близкое родство очевидно. Ведь двигатель, включая коленчатый вал, должен быть герметизирован. Трудности, однако, связаны с тем, что представления о степени герметизации с точки зрения человека и «с точки зрения» атомов могут далеко не совпадать. Например, в качестве рабочего тела в двигателе Стирлинга можно было бы использовать водород, но при высоких давлениях, которые часто применяются, водород диффундирует через «твердые» металлические стенки, и его запас пришлось бы постоянно пополнять. Поэтому в реальных двигателях водород не используется, хотя он и очень удобен в качестве рабочего тела: обладая чрезвычайно

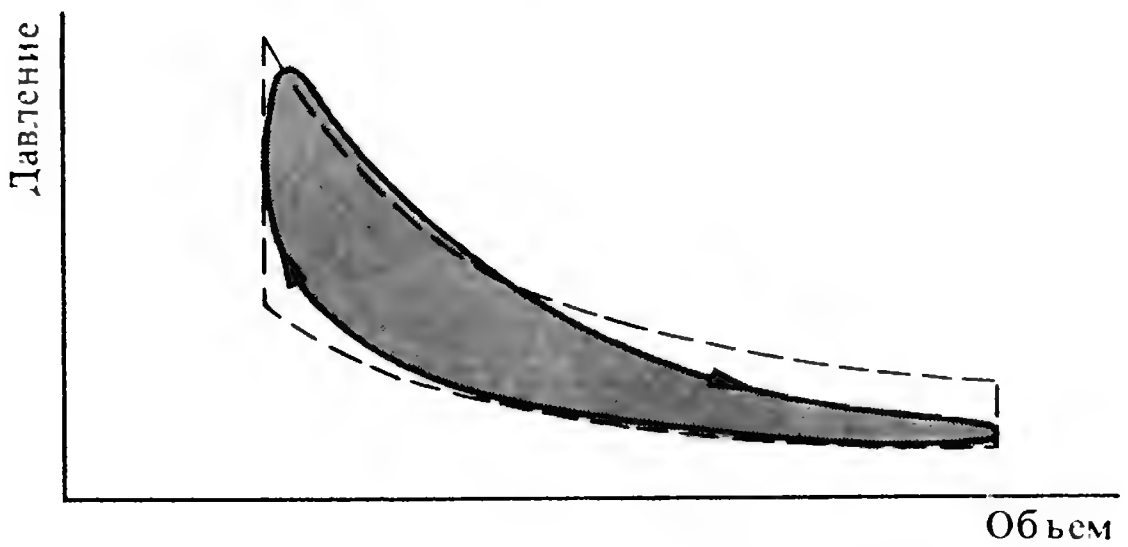


Заключительная стадия цикла — переход от точки *D* к точке *A*. Холодный поршень 2 вдвигается, и одновременно горячий поршень 1 выдвигается. Газ перекачивается из холодного цилиндра в горячий, и его атомы приобретают состояние возбуждения при протекании через горячий регенератор (при этом последний, очевидно, охлаждается).



Схематическое изображение работающего двигателя Стирлинга. Горячий (красный) и холодный (голубой) поршни размещены последовательно в одном цилиндре и связаны друг с другом (через сцепление) в картере двигателя. Регенератор расположен между областью горячих выхлопных газов и охлаждающим змеевиком. На левом рисунке поршень максимально вдвинут и большая часть газа находится в горячей области. На правом рисунке поршни максимально раздвинуты и большая часть газа находится в холодной области. (Упрощенный вариант рисунка из книги: Wood B. D. Application of Thermodynamics. — Addison-Wesley, 1982.)

низкой вязкостью, он снижает потери на трение при перетекании газа между цилиндрами (здесь вновь проявляется действие второго начала термодинамики). Правда, по вязкости водороду не уступает гелий, который действительно используется в качестве рабочего тела, в частности в космических двигателях. В космосе нагревателем служит сфокусированное



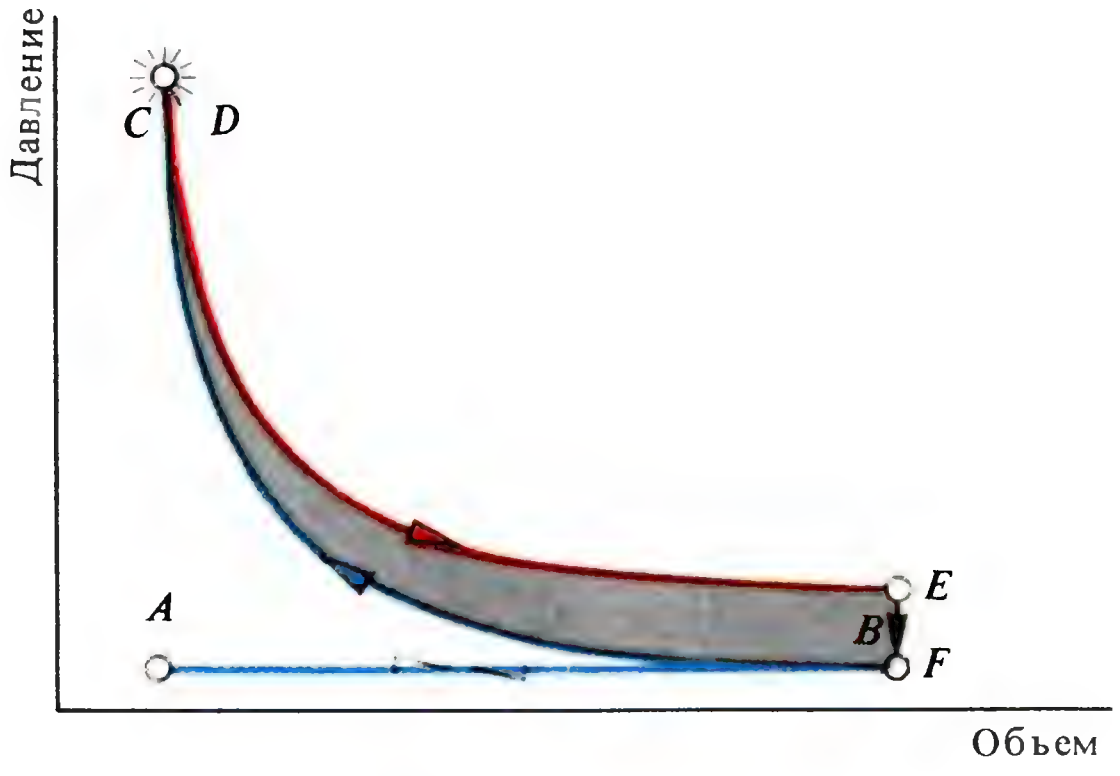
Сравнение индикаторных диаграмм реального двигателя Стирлинга и его идеальной модели.

солнечное излучение, а холодильником — радиатор, расположенный с теневой стороны космического аппарата. Работа, получаемая за счет солнечной энергии, используется для зарядки электрического генератора.

Внутреннее сгорание

До последнего времени двигатель Стирлинга привлекал мало внимания, так как существовали более простые для конструирования, компактные, достаточно эффективные (с удовлетворительным к. п. д.) двигатели, пригодные для использования на транспортных средствах: сначала в автомобилях, а позднее и в самолетах. *Двигатели внутреннего сгорания* завоевали мир штурмом. Далее мы увидим, как с их помощью человеку удалось в буквальном смысле «оседлать» хаос. Действительно, работа двигателей внутреннего сгорания Отто и Дизеля основана (в соответствии со вторым началом термодинамики) на резком переходе энергии в неупорядоченную форму.

Рассмотрим вкратце оба двигателя, Отто и Дизеля, причем заметим, что двигатель Отто служит «базовой моделью» для двигателей внутреннего сгорания, работающих на бензино-

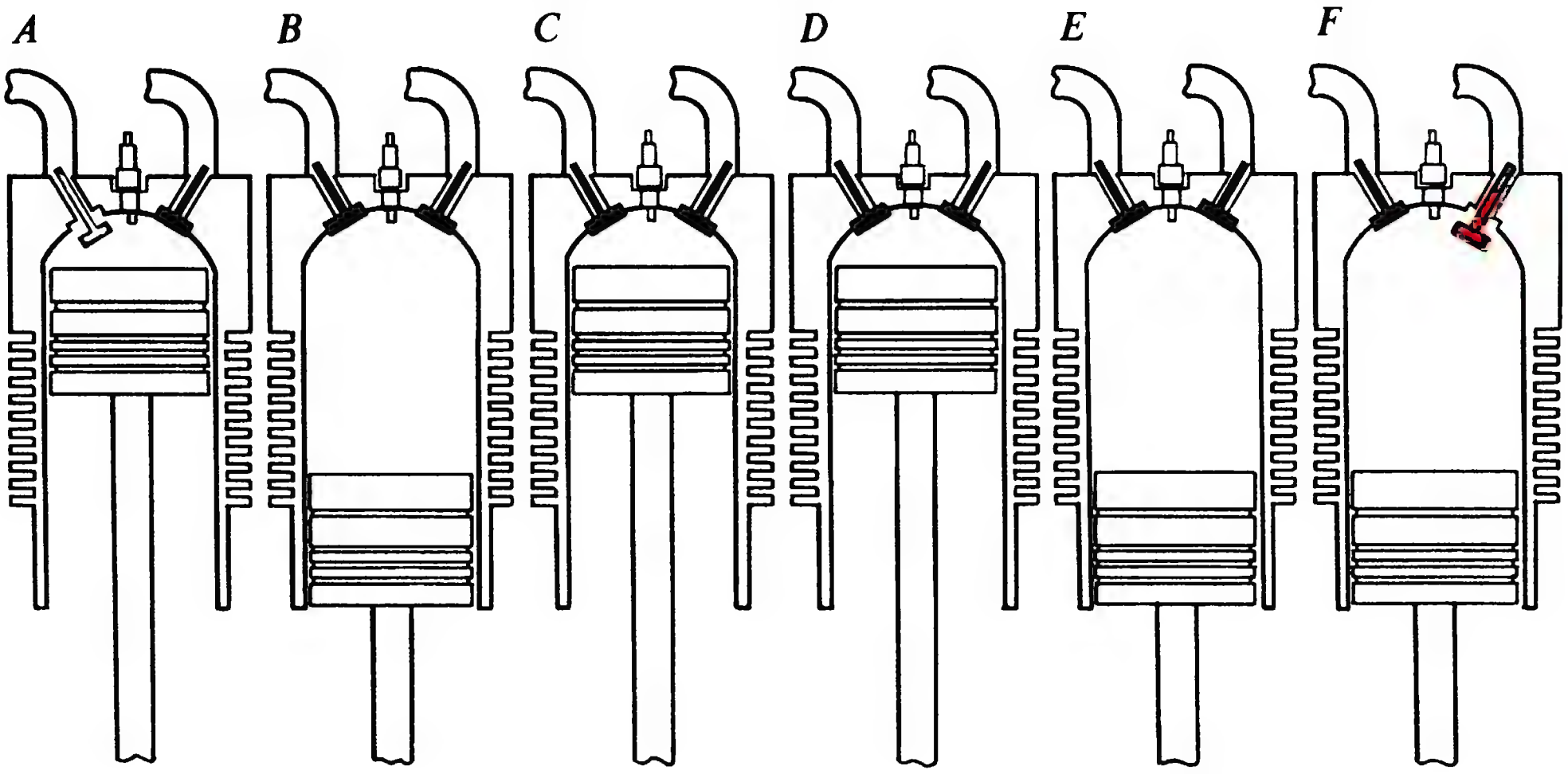


Индикаторная диаграмма идеального цикла Отто. Воспламенение и полное сгорание смеси воздуха с горючим происходит в точке *C* при неподвижном поршне.

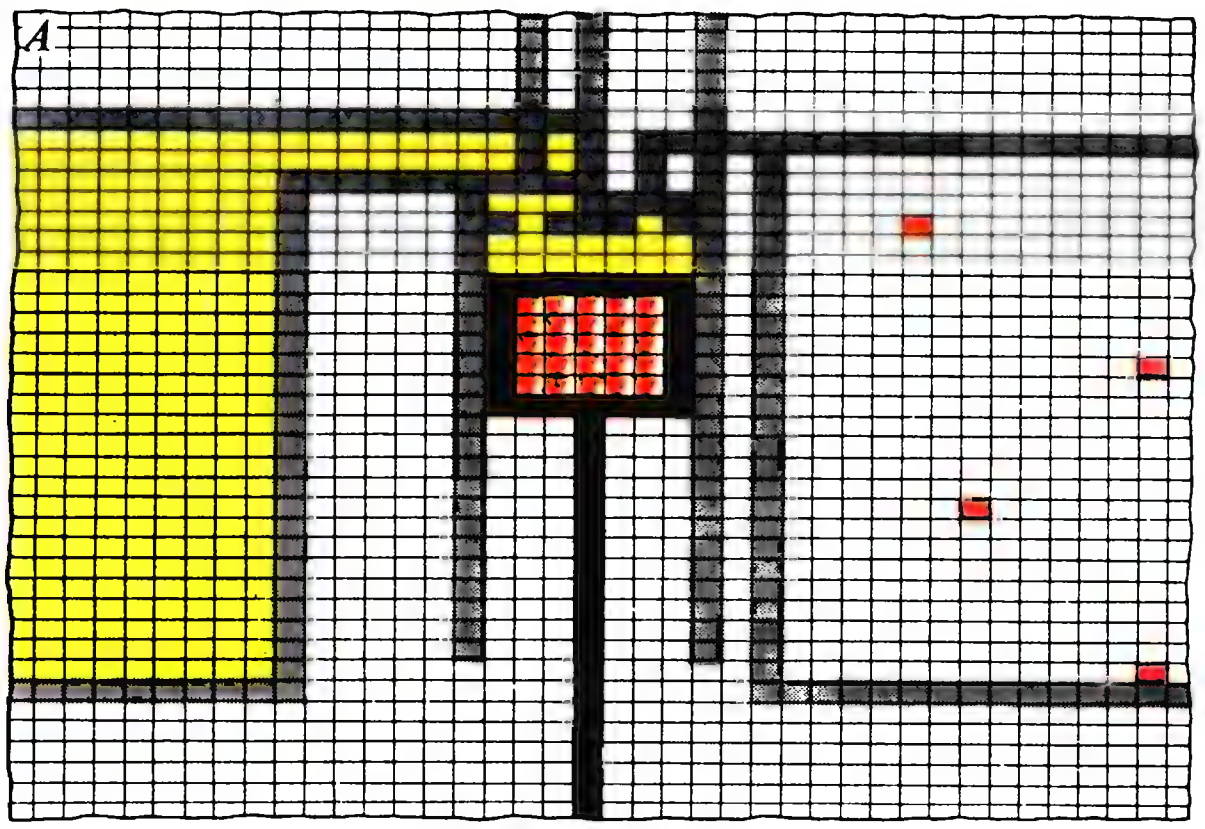
вом горючем. Мы не будем вникать в технические подробности конструкции реальных двигателей, а остановимся лишь на упрощенных циклах, так называемых *стандартных воздушных циклах,* в которых рабочим телом условно считается воздух (в реальном же двигателе циркулирует весьма сложная смесь газов). Для понимания принципа работы двигателя этого будет достаточно.

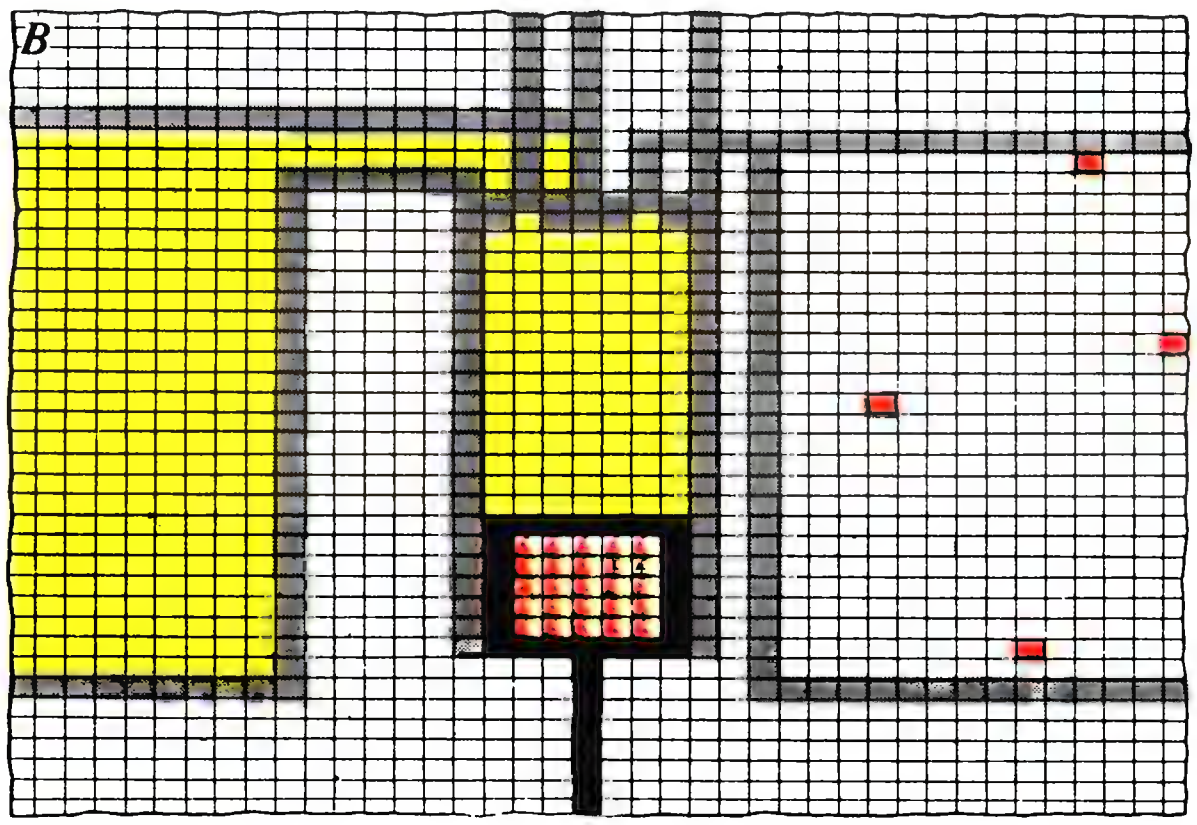
Цикл четырехтактного бензинового двигателя впервые был предложен Бо де Роша в 1862 г. Этот цикл называется, однако, *циклом Отто,* так как Отто впервые создал действующий двигатель такого типа. Индикаторная диаграмма, последовательность стадий работы (тактов) двигателя и его модель показаны схематически на рисунках. Буквами *A*, *B*... обозначены одинаковые стадии цикла на каждом рисунке.

На первой стадии, начинающейся в точке *A*, смесь воздуха и распыленного горючего



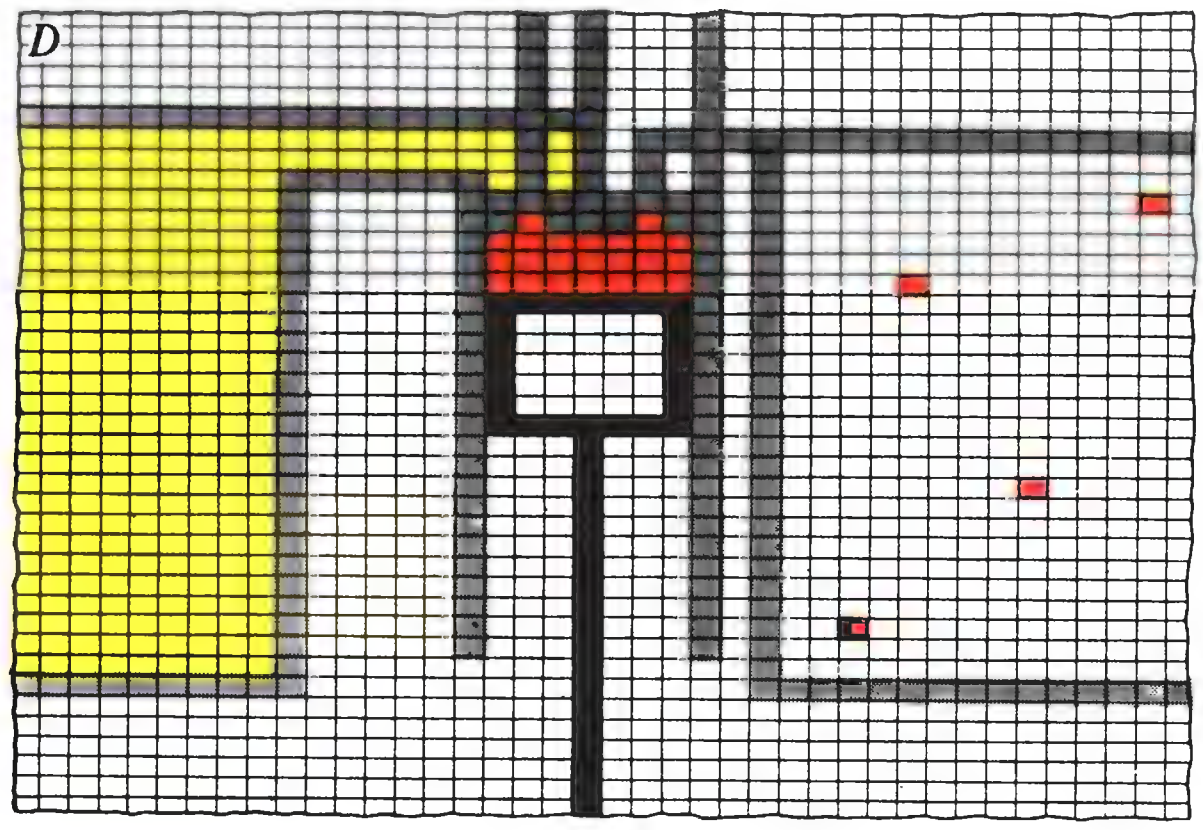
Цикл Отто. Смесь воздуха с горючим впускается в точке *A* и засасывается при выдвижении поршня в точке *B*. Сжатие смеси происходит на участке цикла *BC*, а воспламенение — в точке *C*. Температура и давление смеси возрастают, и она переходит в состояние *D*. Рабочий ход двигателя осуществляется при адиабатическом расширении до состояния, соответствующего точке *E*. Затем выпускной клапан открывается, и выхлопные газы возвращаются в состояние с давлением и температурой, равными атмосферным, — точка *F*. Выхлопные газы выбрасываются в атмосферу, когда поршень возвращается в положение *A*.

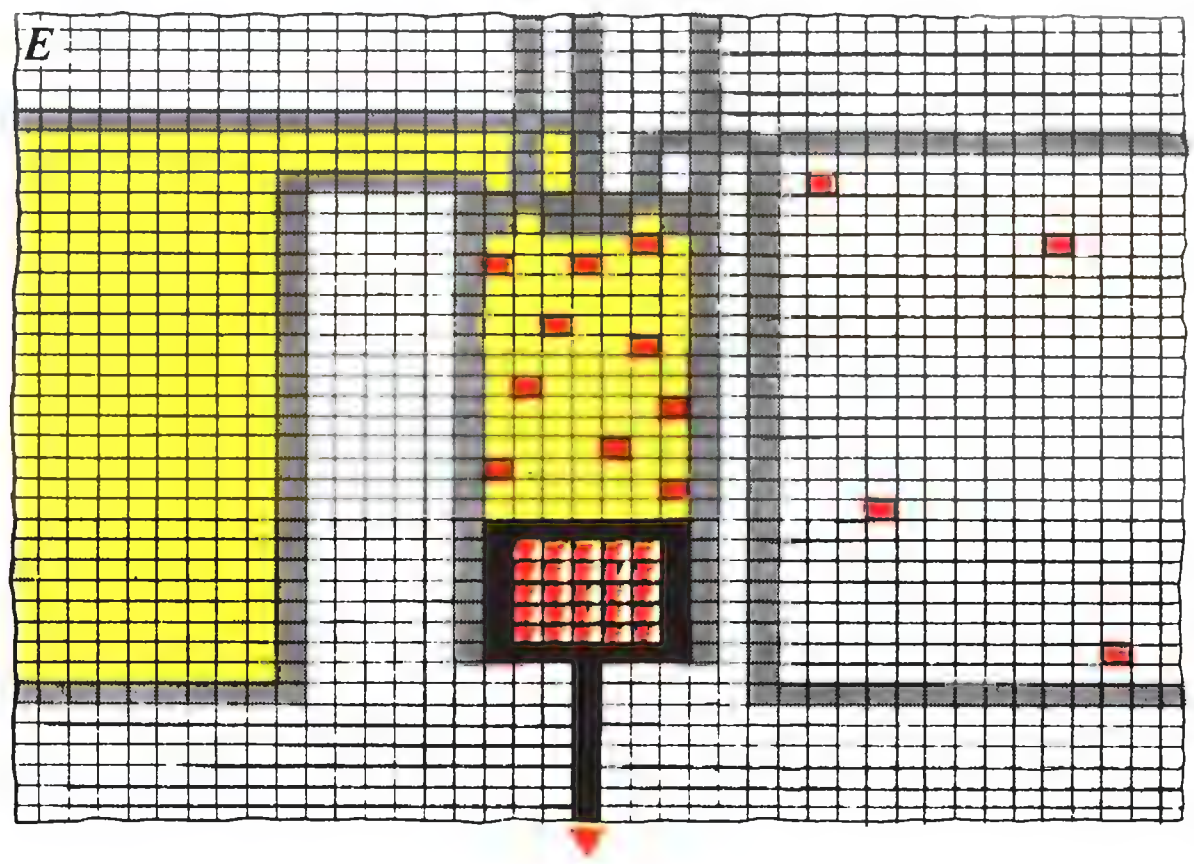

A

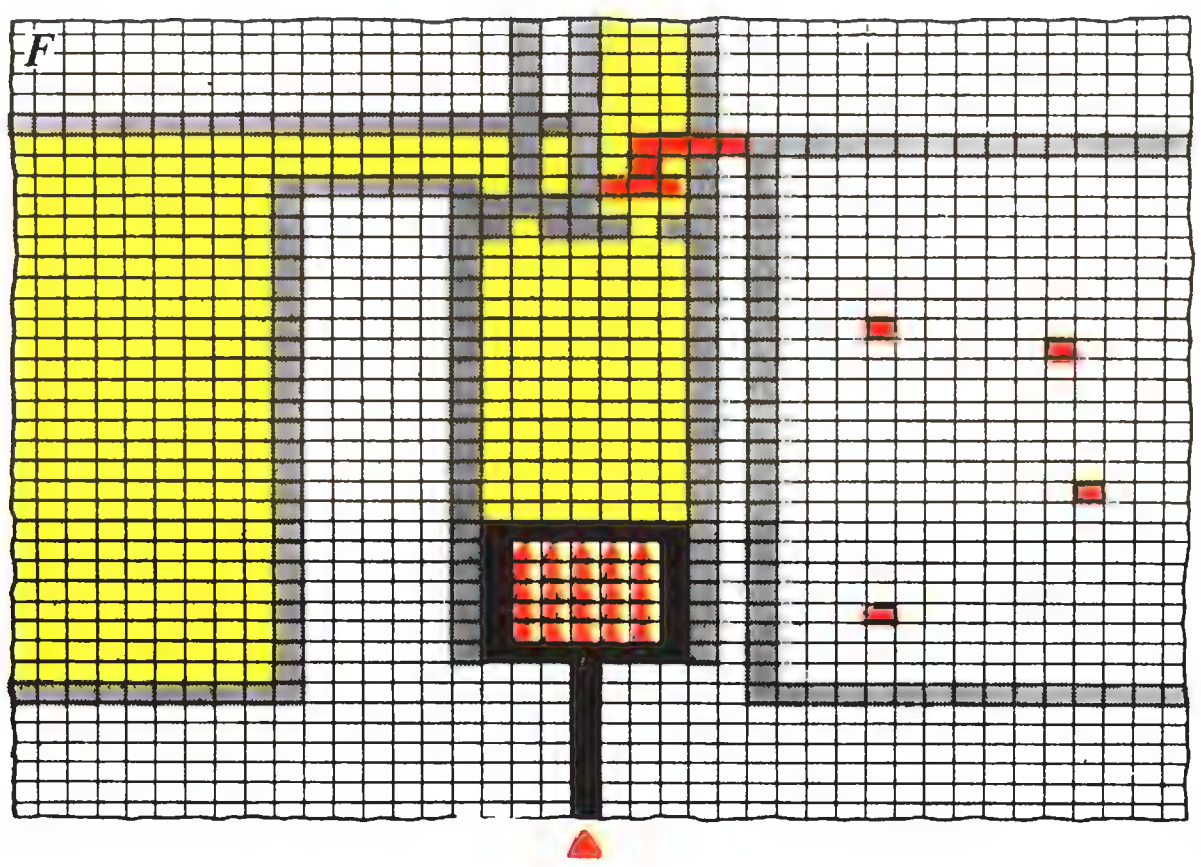

B

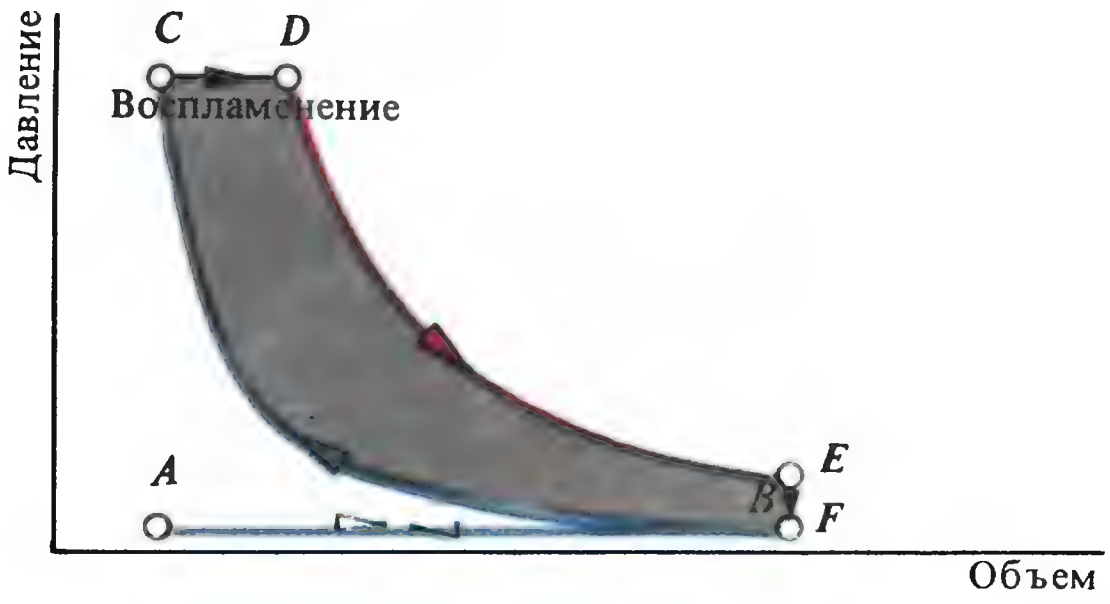
C

Модель двигателя Отто во вселенной Марк II. Желтые прямоугольники представляют частицы смеси горючего с воздухом. В точке *A* они попадают в цилиндр, когда поршень выдвигается из него. Это приводит двигатель в состояние *B*, где начинается сжатие, которое заканчивается, когда двигатель приходит в состояние *C*. Эта стадия цикла адиабатическая, поэтому часть атомов приходит в возбужденное состояние. Воспламенение смеси в *C* заставляет перейти в возбужденное состояние еще большее число частиц газа; это приводит двигатель в состояние *D*. Интенсивное тепловое движение частиц смеси передается через упорядоченное движение частиц поршня во внешнюю среду, и на этой (адиабатической) стадии частицы газа возвращаются в невозбужденное состояние; таким образом мы приходим к состоянию *E*. Затем открывается выпускной клапан, и его атомы возбуждаются благодаря контакту с оставшимися в газе возбужденными атомами. Выпущенный газ приобретает температуру и давление, равные атмосферным, — состояние *F*. В ходе перемещения из *F* в *A* осуществляется операция по очистке цилиндра.









Индикаторная диаграмма цикла Дизеля. Заметим, что воспламенение происходит в процессе выдвижения поршня из цилиндра (переход от точки *C* к точке *D*).

впрыскивается в цилиндр во время выдвигания поршня. Это происходит, как правило, при постоянном атмосферном давлении (исключая двигатели особой конструкции); этой стадии соответствует горизонтальная линия *AB* на диаграмме.

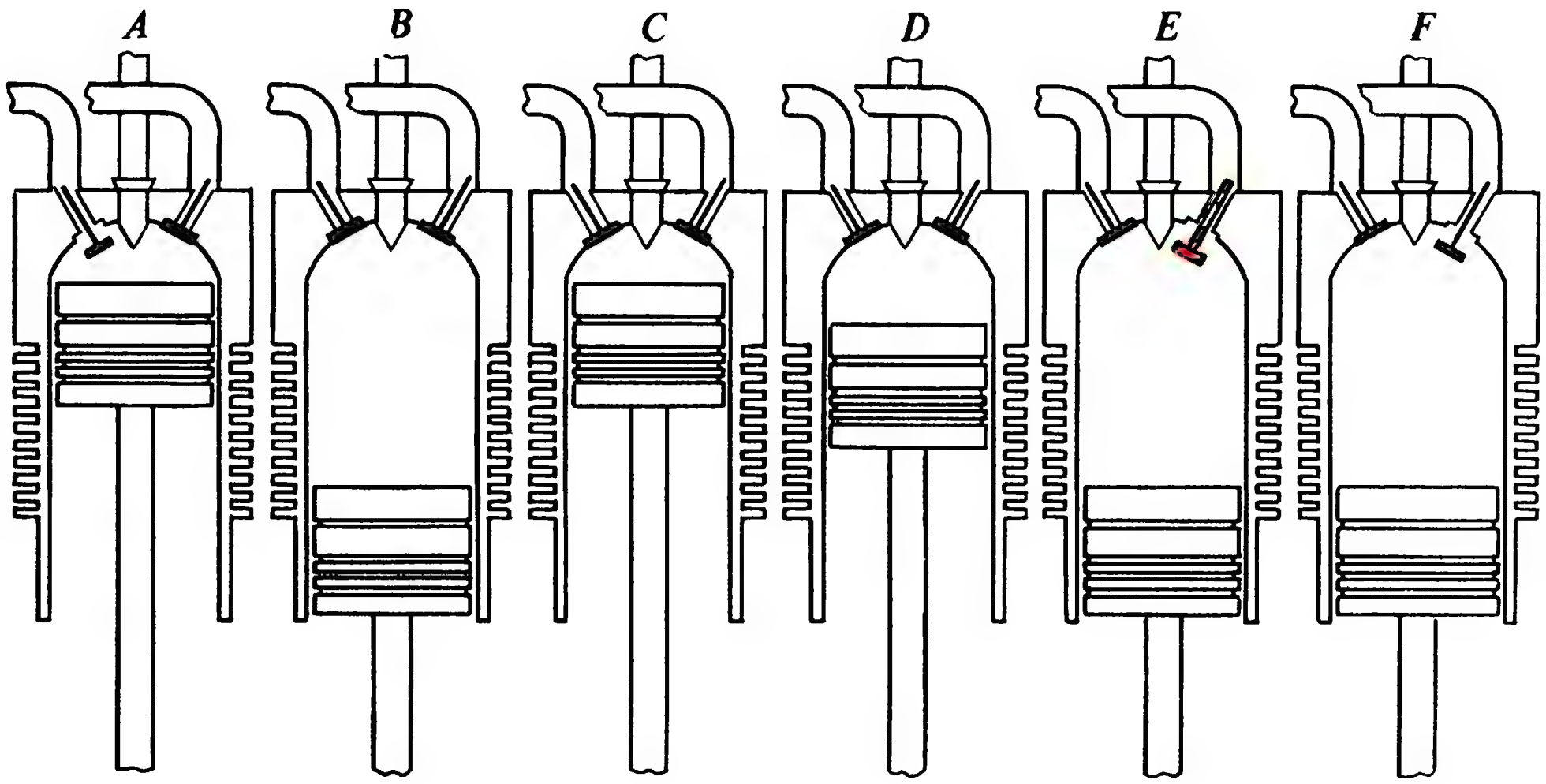
На следующей стадии смесь воздуха и горючего сжимается при вдвигании поршня в цилиндр. Эту стадию цикла с хорошим приближением можно считать адиабатической. При этом все бóльшее число частиц в цилиндре переходит в возбужденное состояние, так как вдвигаемый поршень повышает интенсивность их теплового движения. Если мы хотим получить от двигателя максимально возможную работу, то следует поднять давление до самого высокого возможного значения (при этом диаграмма цикла будет настолько широкой, насколько это возможно). Однако ввиду того, что на этой стадии процесса температура смеси также повышается, существует опасность преждевременного воспламенения горючего; при этом давление повысится еще сильнее — настолько, что нам придется толкать автомобиль (т. е. совершать работу *над* двигателем) для того, чтобы вдвинуть поршень до конца цилиндра. По этим причинам относительное сжатие практически не превышает 9—10.

В точке *C* стадия сжатия заканчивается, и искра воспламеняет смесь. Температура смеси повышается, так как энергия, запасенная горючем, переходит в энергию теплового движения частиц смеси. Эта энергия высвобождается при разрыве химических связей, которые удерживали молекулы бензина вместе. В результате сгорания горючего множество частиц внезапно переходит в возбужденное состояние. В процессе быстрого сгорания топлива поршень практически не успевает сместиться, поэтому давление резко возрастает из-за того, что быстро движущиеся частицы ударяются о стенки цилиндра и поршень. В результате двигатель попадает в точку *D* на диаграмме.

Теперь коленчатый вал повернулся так, что поршень начинает выдвигаться из цилиндра. Это стадия расширения, или рабочий ход двигателя; она считается адиабатической. Частицы, ударяющиеся о стенки цилиндра, передают свою энергию упорядоченно движущимся атомам поршня (последний под действием этих соударений может смещаться). При этом частицы смеси становятся невозбужденными, так как их тепловое движение не поддерживается притоком энергии извне.

В точке *E* открывается выпускной клапан — и как давление, так и температура падают до атмосферных значений (или значений, которые определяются локальным окружением). На этой стадии теплота в соответствии со вторым началом термодинамики отдается металлическому корпусу двигателя (или системе охлаждения, если таковая существует). Выпускной клапан принимает на себя «тепловой удар», осуществляя первичный тепловой сброс, как того требует второе начало термодинамики. Клапан является основным тепловым «центром» двигателя. В точке *F* поршень начинает вдвигаться и сбрасывает холодный атмосферный газ во внешнюю среду.

На каждой стадии цикла Отто «движущей силой» является хаос. Энергия высвобождается из химических связей, направляется в корпус двигателя, а продукты сгорания хаотически рассеиваются в окружающем пространстве. И хотя в результате работы двигателя мы получаем упорядоченное движение (атомы всего автомобиля и его пассажиров



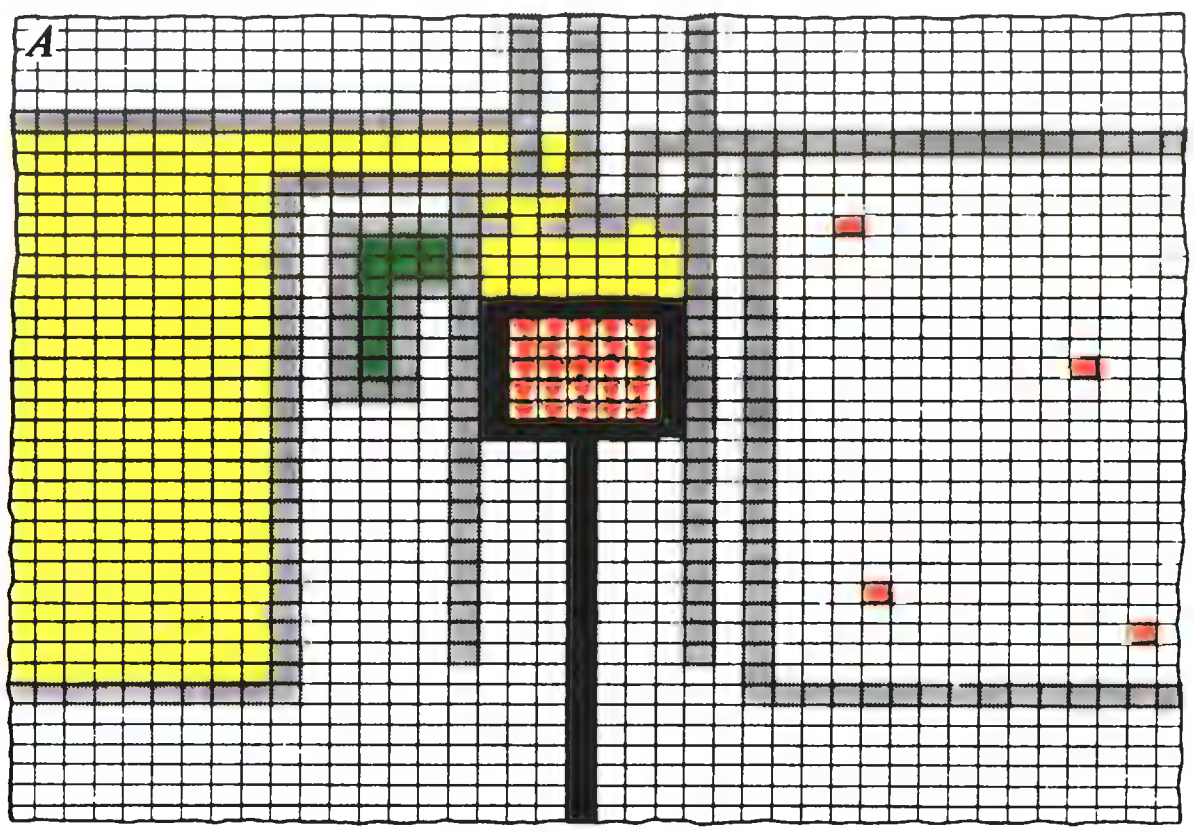
Двигатель Дизеля. Воздух поступает в цилиндр, когда поршень выдвигается (из точки *A* в точку *B*); далее воздух сжимается (переход от точки *B* к точке *C*). В точке *C* впрыскивается горючее, и при выдвижении поршня (от точки *C* к точке *D*) происходит воспламенение горячей смеси в ходе выдвижения поршня. В точке *D* процесс становится адиабатическим (вся смесь выгорела), и рабочий ход приводит двигатель в состояние *E*. В этой точке открывается выпускной клапан, выполняющий роль локального холодильника для горячих газов; последние приходят в состояние с давлением и температурой, равными атмосферным. Затем газы выбрасываются из цилиндра (на стадии *FA*).

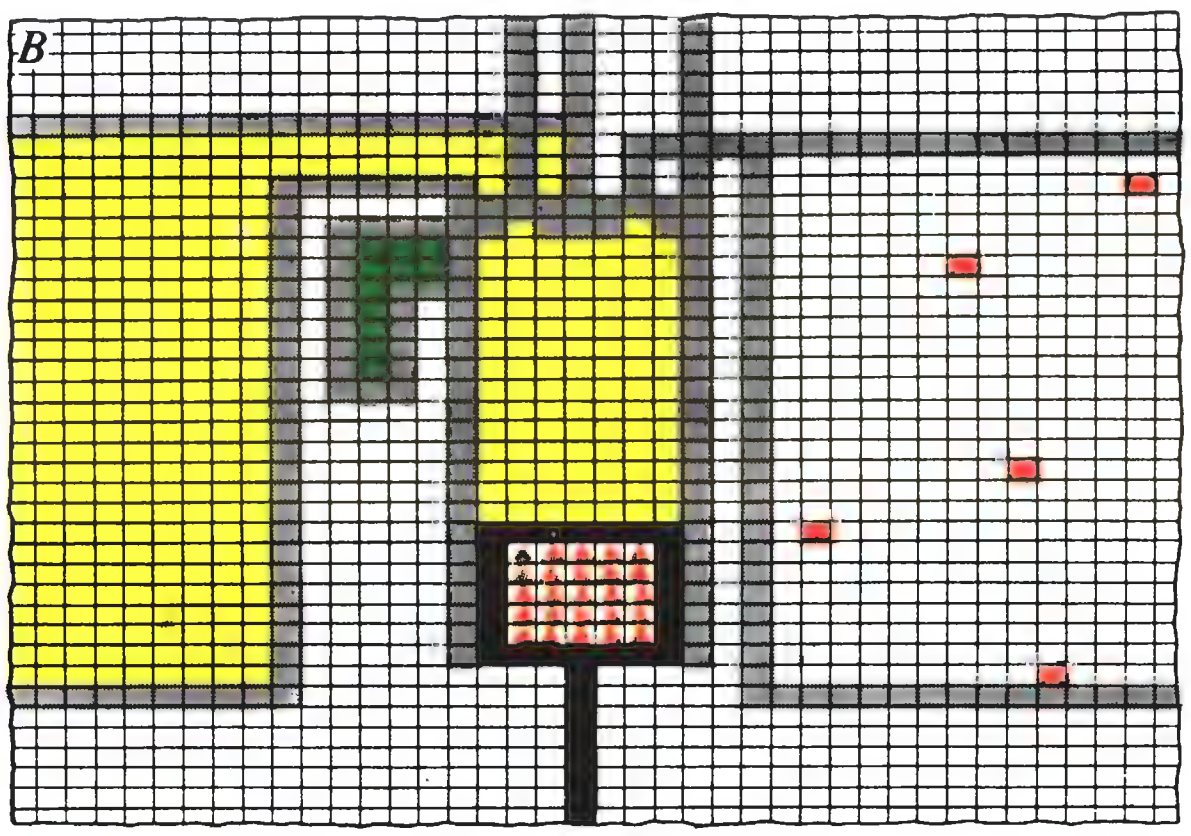
упорядоченно движутся вперед), эта упорядоченность возникает за счет создания хаоса где-либо в окружающей среде.

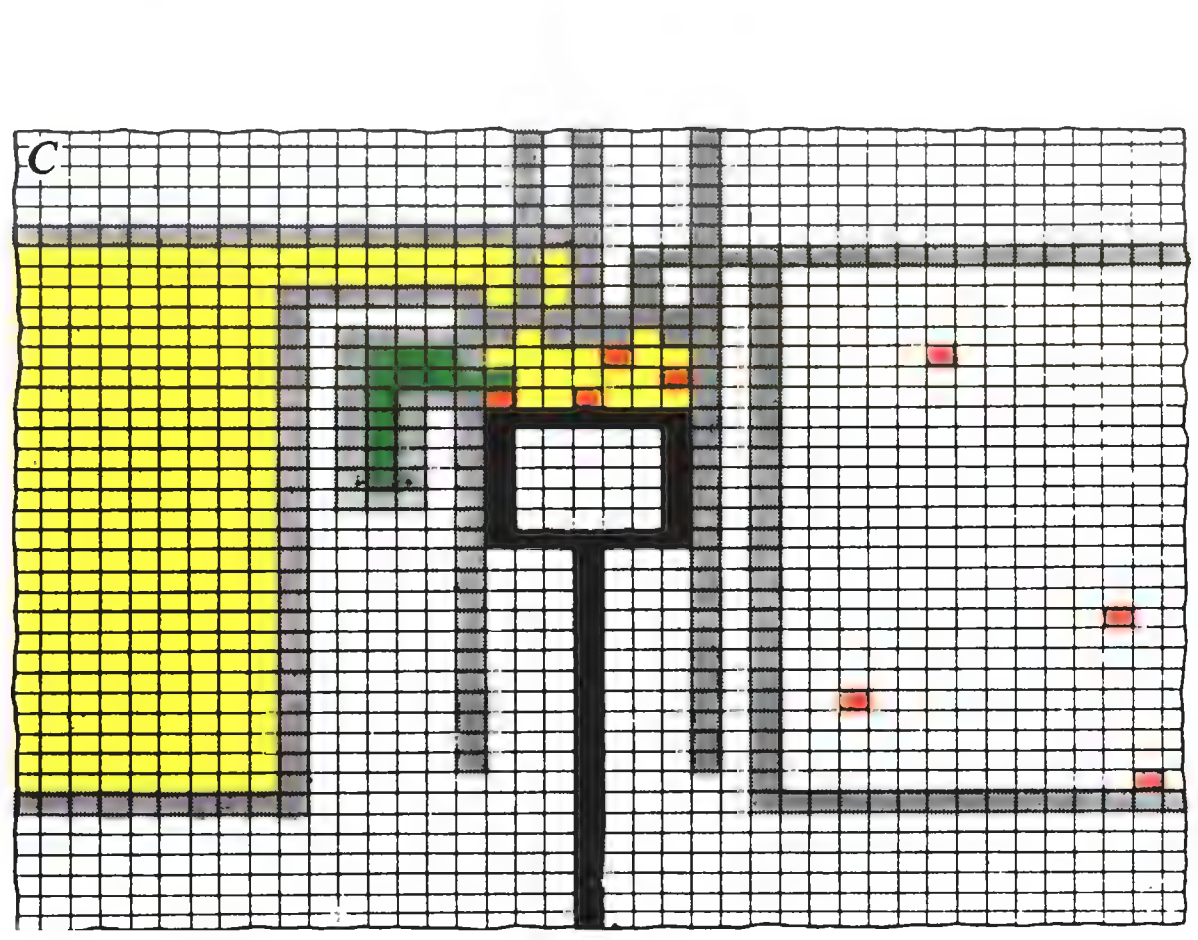
Цикл Дизеля, предложенный Рудольфом Дизелем, рассчитан на получение движущей силы путем сжигания каменноугольного порошка; он очень похож на цикл Отто, хотя и отличается от него в нескольких важных отношениях. Для анализа цикла Дизеля воспользуемся схематическим изображением самого двигателя, диаграммой цикла и схемой работы двигателя в модельной вселенной Марк II, показанных на нижеследующих рисунках.

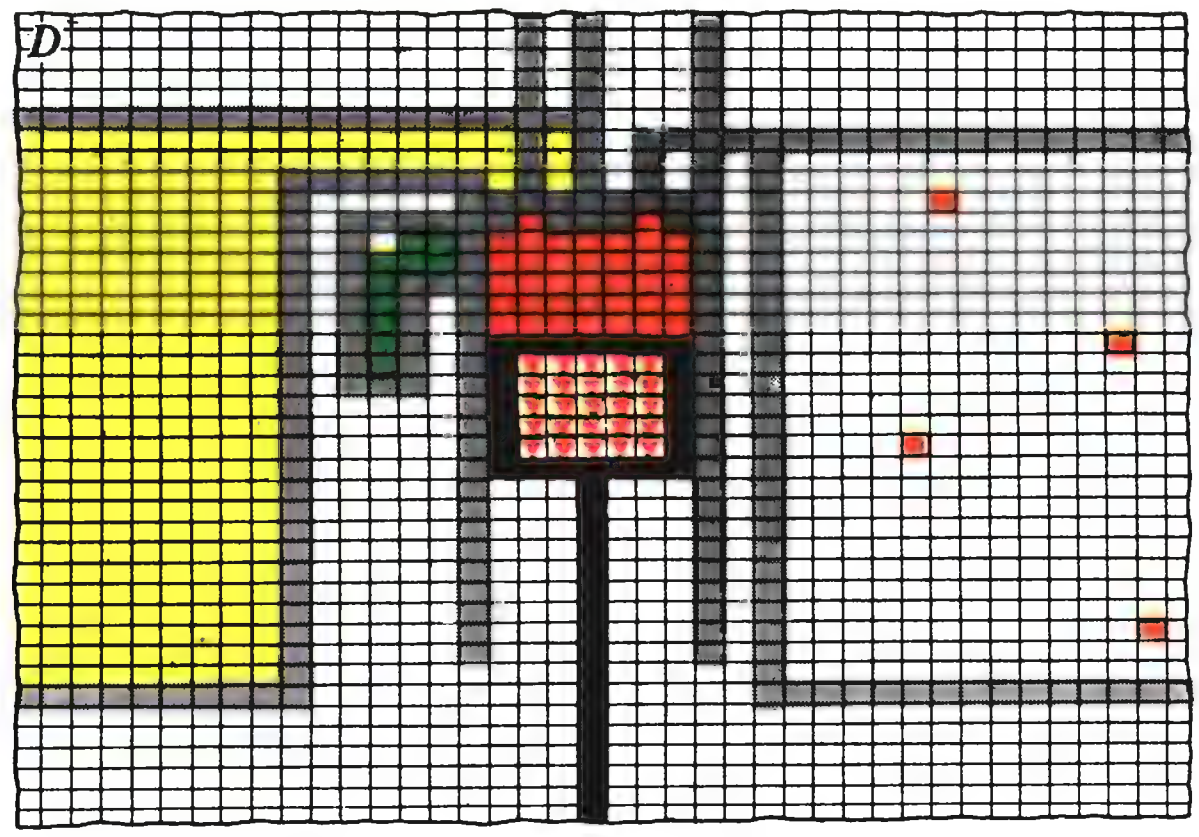
Принципиальное преимущество цикла Дизеля по сравнению с циклом Отто становится ясным уже на первой стадии. Выдвижение поршня из цилиндра (из точки *A* в точку *B* на диаграмме) приводит к всасыванию только воздуха, а не смеси воздуха с горючим. Поэтому адиабатическое сжатие может осуществляться до более высоких давлений и, следовательно, до более высоких температур, ибо при сжатии воздуха не возникает опасности самовоспламенения и взрыва смеси. Горючее вспрыскивается только в точке *C*. где достигается высокая температура газа (за счет наличия большого количества возбужденных атомов газа, которые могут весьма интенсивно сталкиваться с атомами горючего), достаточная для воспламенения горючего без электрической искры. В идеальном цикле Дизеля воспламенение горючего происходит при постоянном давлении, тогда как фактически поршень выдвигается из цилиндра. Поэтому температура возрастает (вследствие сгорания горючего), и в то же время объем увеличивается из-за выдвижения поршня. Когда все впрыснутое горючее сгорает, а поршень все еще продолжает выдвигаться из цилиндра, температура и давление падают, так как при этом расширение становится адиабатическим. В конце описанного рабочего хода двигатель попадает в точку *E* цикла.

В точке *E* выпускной клапан открывается, при этом горячий газ высокого давления приобретает давление и температуру окружающей среды, поскольку его атомы и энергия

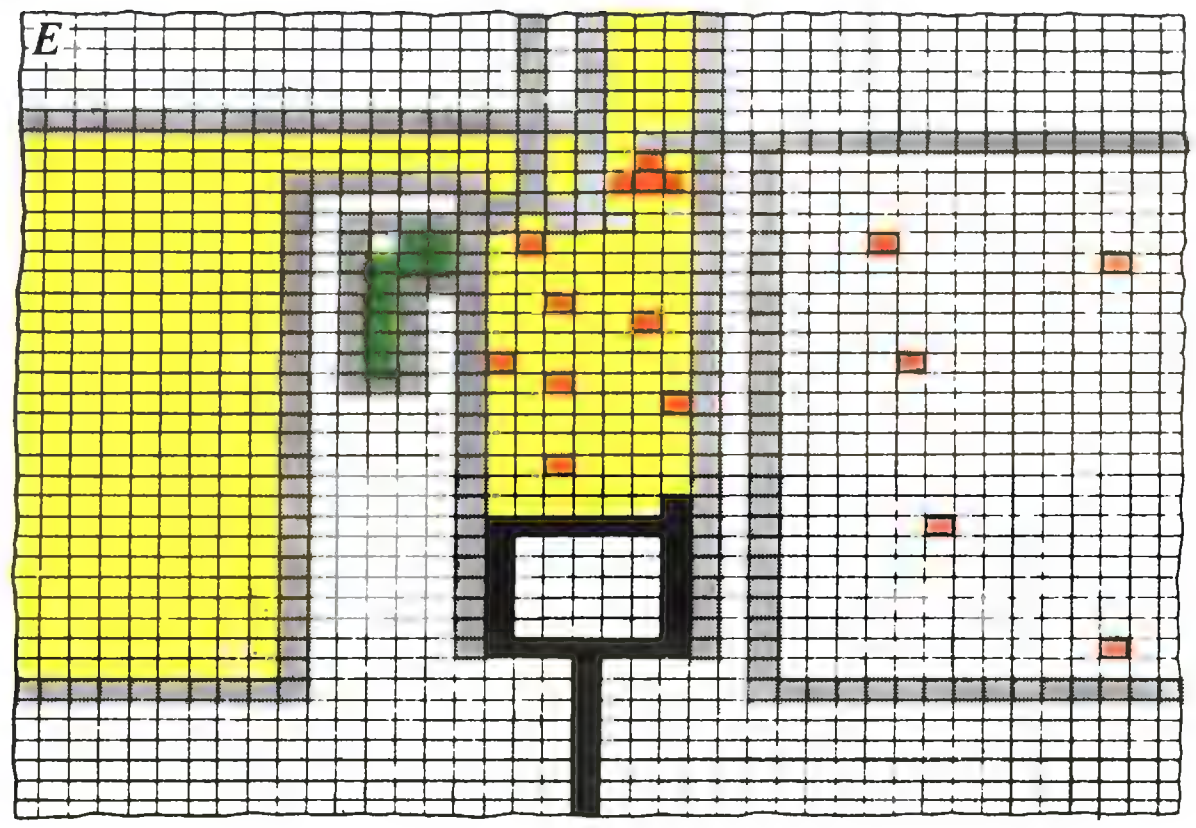

A

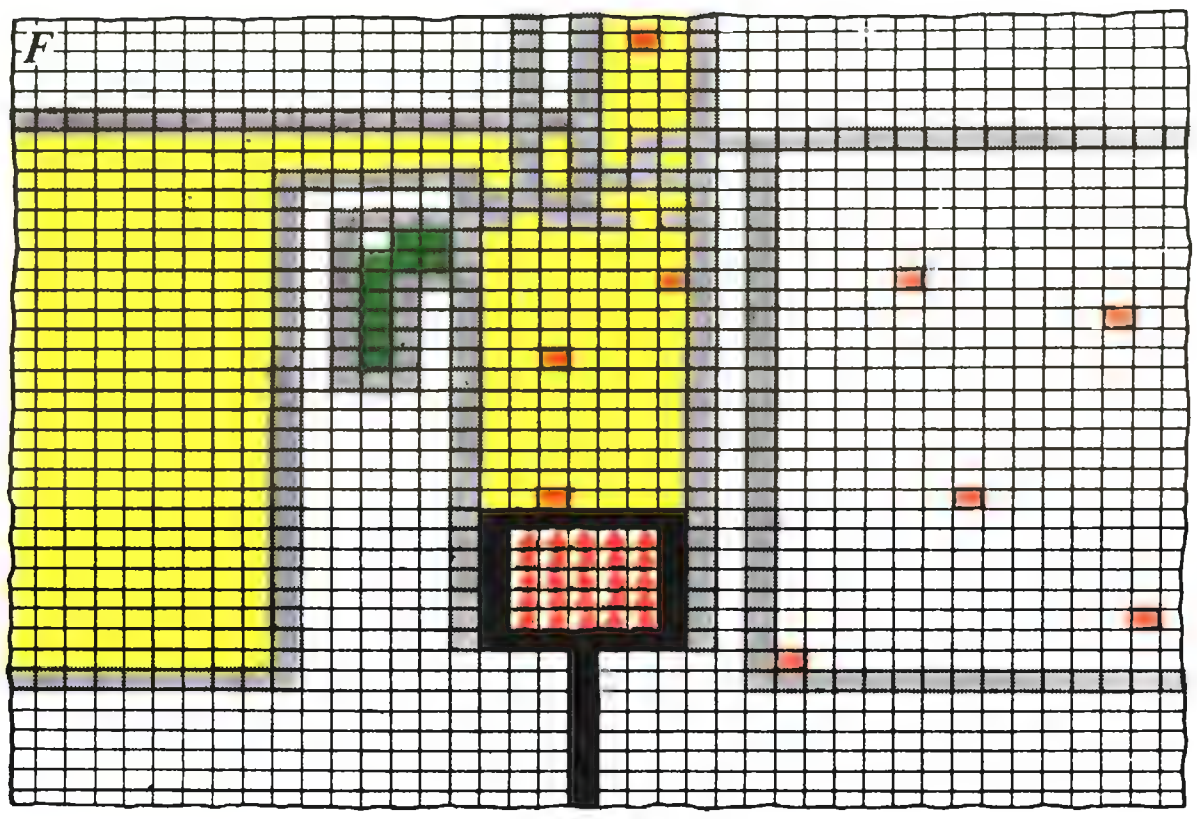

B


C



Модель цикла Дизеля во вселенной Марк II. На стадии $A \rightarrow B$ частицы газа всасываются в цилиндр при выдвижении поршня; на стадии $B \rightarrow C$ некоторые частицы переходят в возбужденное состояние. В состоянии C впрыскиваются частицы горючего (зеленые клетки); в газе имеется достаточно возбужденных частиц, чтобы воспламенить смесь. Сгорание происходит на стадии $C \rightarrow D$, при этом большинство атомов становится возбужденным за счет выделившейся в процессе реакции энергии. Неупорядоченное движение атомов преобразуется в упорядоченное движение частиц поршня, и рабочий ход приводит двигатель в состояние E. Атомы теряют возбуждение после адиабатической стадии работы двигателя; некоторые из них передают возбуждение частицам выпускного клапана. Это приводит двигатель в состояние F, где частицы выбрасываются во внешнюю среду вдвигаемым поршнем; в итоге двигатель возвращается в состояние A.



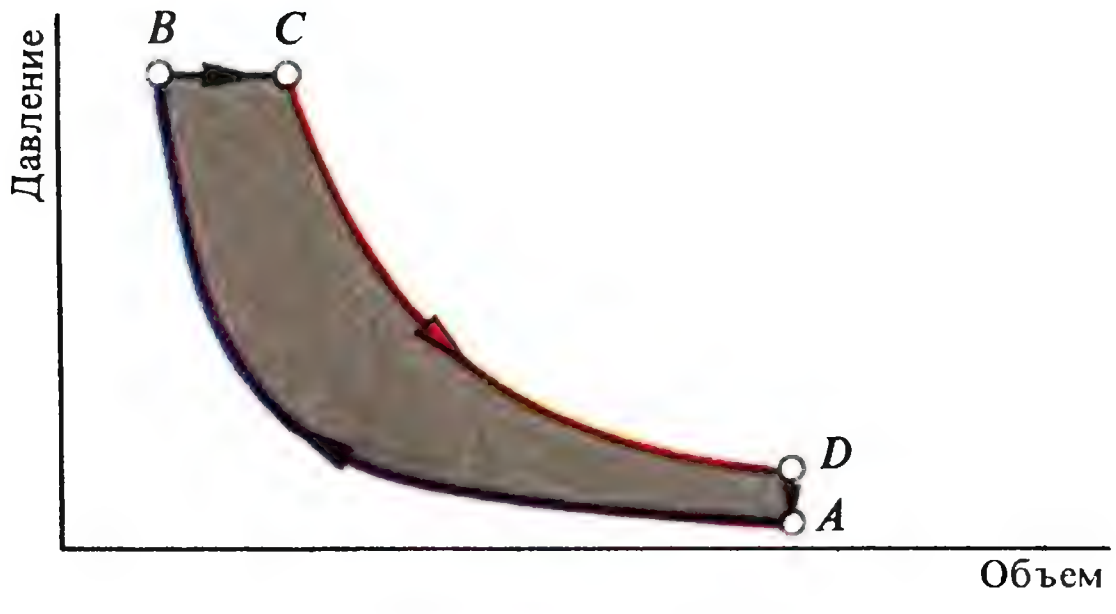


рассеиваются в пространстве. Как и в цикле Отто, металлический корпус двигателя служит холодильником, предназначенным для «сброса» теплоты. Аналогично в выпускном клапане порождается хаос, что делает цикл спонтанным и тем самым двигатель — практически полезным; поэтому выпускной клапан является очень важным элементом двигателя. (Можно сказать, что движущая сила автомобиля обусловлена хаосом, который создается его двигателем в выпускном клапане.) Далее поршень начинает вдвигаться в цилиндр, при этом газы выбрасываются из цилиндра в окружающую среду. Таким образом, двигатель возвращается в состояние *A*. Завершенный цикл не только создал некоторый хаос, но и немного продвинул автомобиль вперед.

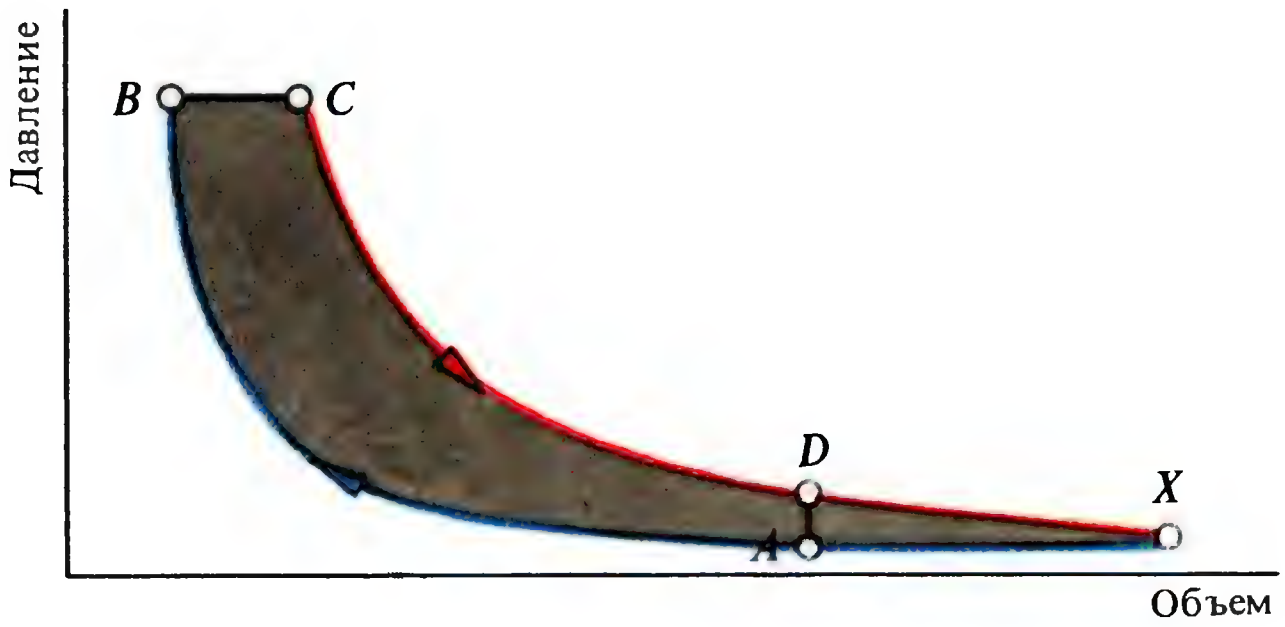
Прежде чем закончить описание этих двух обычных двигателей, отметим два важных обстоятельства. Во-первых, мы описали циклы *четырех*тактных двигателей, в которых коленчатый вал дважды совершает оборот, чтобы получить один рабочий ход двигателя. В обоих циклах переход на диаграмме из точки *A* в точку *B* и из точки *F* в точку *A* сопровождается одним полным поворотом коленчатого вала, но вклада в мощность, развиваемую двигателем, это не дает: эти участки цикла — вспомогательные. Если бы их удалось исключить, то это *позволило* бы повысить к. п. д. двигателя. В инженерной практике считается, что процессы, не являющиеся необходимыми, не только бесполезны, но и вредны, так как приводят к дополнительным потерям (согласно второму началу термодинамики, в них непременно обнаружится трение). Больший к. п. д. *можно* получить, исключив такие процессы; однако может оказаться, что способ, которым это будет сделано, приведет к еще большему нежелательному рассеянию энергии.

Исключив лишние обороты коленчатого вала, мы приходим к *двух*тактному двигателю, в котором за один рабочий ход происходит одно вращение коленчатого вала. Здесь показана диаграмма такого двухтактного двигателя Дизеля; в точке *B* в цилиндр *вдувается* свежий воздух, который вытесняет выхлопные газы, заполняет цилиндр и готовит его к следующему циклу. Практически вдувание воздуха происходит за счет работы самого двигателя. Это требует некоторых затрат выходной мощности в каждом цикле, но полный к. п. д. двигателя возрастает, так как на каждый двухтактный цикл теперь приходится один рабочий ход.

Второй важный аспект касается еще одного внутреннего недостатка, присущего циклам Отто и Дизеля, который, однако, не принадлежит к числу неустранимых термодинамических потерь, снижающих к. п. д. тепловых двигателей. При каждом цикле рабочий ход двигателя заканчивается в точке *E*, когда газ внутри двигателя горячий и находится под давлением. На участке цикла от точки *E* до точки *F* происходит «разбазаривание» высококачественной энергии, запасенной в газе, без попытки получить за счет этой энергии какую-либо работу. Как нам известно, эта энергия обладает высоким качеством по нескольким причинам. Одна из них состоит в том, что энергия выбрасывается в окружающее пространство при достаточно высоких температурах, а, как мы знаем, энергия, запасенная при высокой температуре — это энергия высокого качества. Чтобы выгодно использовать такую энергию, необходимо найти способы использования горячего выхлопного газа, а не выбрасывать его в пространство.



Индикаторная диаграмма двухтактного двигателя Дизеля.



Индикаторная диаграмма двигателя Дизеля, соединенного с турбиной, работающей от горячих выхлопных газов. Цикл турбины — кривая *DXAD*.

Один из путей улавливания этой энергии состоит в том, чтобы присоединить к выхлопному отверстию двигателя турбину. Таким образом температура газа будет постепенно снижаться до температуры внешней среды (а не рассеиваться там безвозмездно). *Турбина* — это устройство для получения упорядоченного движения из неупорядоченного, подобно тому как это происходит и в обычном поршневом двигателе; при этом вместо поступательного движения поршня происходит вращение турбины (в дальнейшем мы остановимся на ее работе подробнее). Турбины экономичны, но их использование ограничено тем, что они рассчитаны на работу в условиях постоянной высокой температуры, а не на периодические температурные всплески, характерные для поршневых двигателей. Однако сейчас мы рассматриваем использование относительно холодных газов на выходе из двигателей Отто и Дизеля, так что указанное ограничение здесь несущественно. Поэтому мы можем спокойно исследовать действие экономичной турбины, не задумываясь о проблемах, связанных с металлургией.

Сочетание возвратно-поступательного поршневого двигателя с вращающейся турбиной позволяет продлить участок адиабатического расширения газа (простиравшийся ранее от точки *C* до точки *D*) до точки *X*. Это дает возможность без существенных потерь выделить дополнительную часть энергии, получаемой при сгорании горючего, и тем самым обеспечивает экономичный способ повышения к.п.д. двигателя. Турбина не обязательно должна быть непосредственно соединена с механической системой (нагрузкой), приводимой в движение двигателем, например с колесами автомобиля. Она может быть использована для нагнетания воздуха в цилиндры и повышения таким образом к.п.д. двигателя. Подобные рассуждения привели к появлению так называемых двигателей с *турбонаддувом* для легковых автомобилей и грузовиков.

Турбинные двигатели

К счастью, благодаря хаосу мы не навсегда прикованы к поверхности Земли — он может дать нам крылья. В заключение нашего рассказа о способах овладения хаосом и его полезном применении рассмотрим устройство и принцип действия турбины. Турбина заслуживает особого внимания, поскольку она является «сердцем» многих современных источников энергии. Одни турбины, «став на якорь», вырабатывают энергию на Земле, другие бороздят небо на самолетах.

Работа турбины может быть представлена еще одним идеализированным циклом — циклом Брайтона, схематически показанном на рисунке. Стадия сжатия может осуществляться за счет действия поршневого двигателя, но удобнее использовать для этой цели устройство типа вентилятора.

Рассмотрим сначала замкнутый цикл, в котором неопределенно долго циркулирует одно и то же рабочее тело, как это имеет место в двигателях Карно и Стирлинга. Потом разомкнем цикл и дадим возможность взлететь аппарату вместе с установленным на нем двигателем.

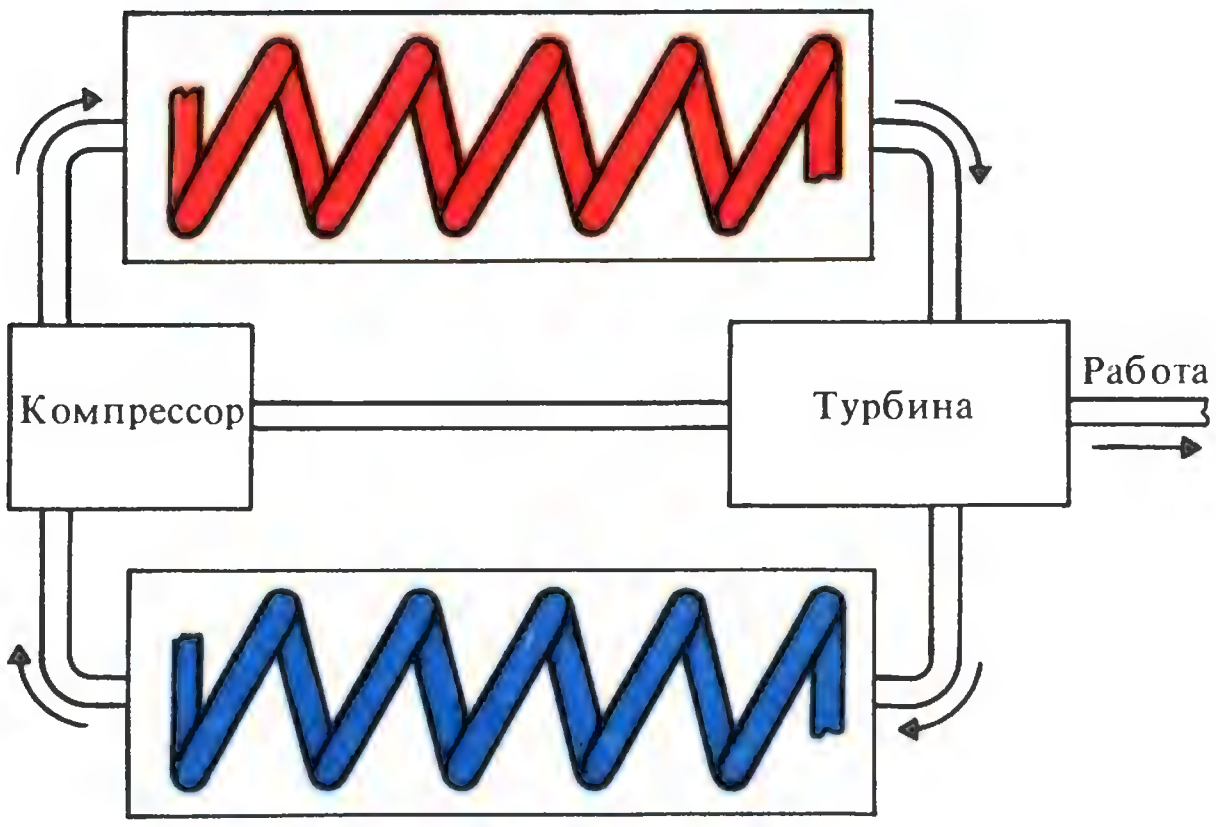
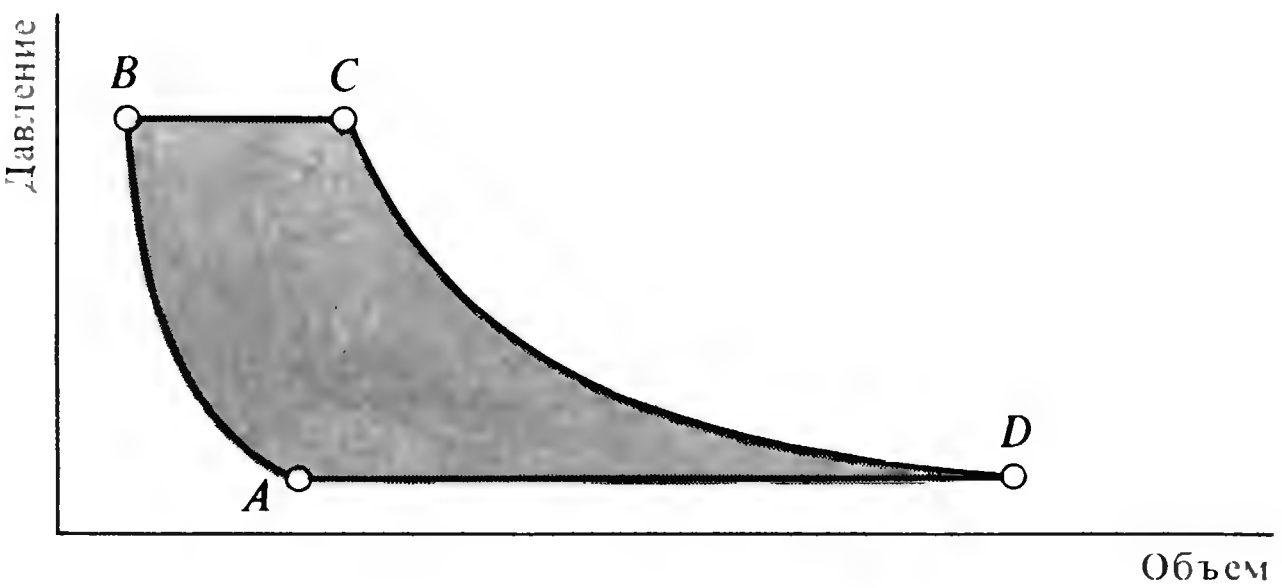


Схема турбинной установки для преобразования теплоты в работу. Нагреватель (его можно соединить с паровым котлом) обозначен красным цветом; холодильник (который можно соединить, например, с соседней речкой) обозначен синим цветом. Часть выходной мощности может быть использована для привода компрессора.

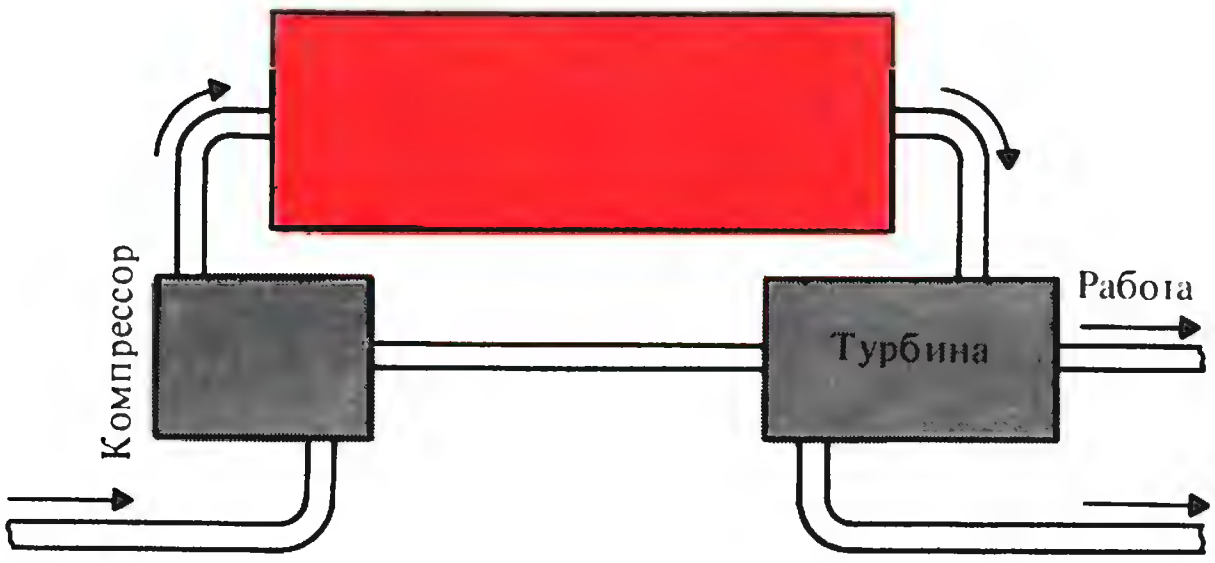
Посмотрим на диаграмму замкнутого цикла Брайтона. Прежде всего рабочее тело сжимается с помощью турбины, которая приводится в действие за счет «отсасывания» небольшой работы, полученной на более поздней стадии предшествующего цикла. На предыдущем рисунке этот процесс символизирует линия, соединяющая турбину с компрессором. Сжатие происходит адиабатически, причем как температура, так и давление газа повышаются; на диаграмме это соответствует переходу из состояния, отмеченного точкой *A*, в состояние, соответствующее точке *B*.

В точке *B* энергия, возникающая при сгорании горючего или благодаря наличию теплообменника, нагреваемого извне, передается очень горячему и сильно сжатому газу. Температура газа возрастает еще больше, но двигатель устроен так, что объем газа может при этом увеличиваться; в итоге давление газа остается постоянным — и двигатель переходит в состояние, соответствующее точке *C*.

В точке *C* горячий расширяющийся газ попадает в турбину. Дальнейшая стадия цикла представлена адиабатическим расширением газа из состояния, соответствующего точке *C* в состояние, соответствующее точке *D*. При этом газ охлаждается, а его энергия выделяется в виде работы. В данном случае работа является результатом упорядоченного движения атомов, составляющих лопасти турбины. Наконец, чтобы вернуться вновь в точку *A*, замкнув цикл, следует понизить температуру газа (а следовательно, и уменьшить его объем, сохраняя давление постоянным). На этом этапе, как и в двигателях других типов, мы отдаем теплоту холодильнику для того, чтобы замкнуть цикл и получить практически действующий двигатель. Отметим еще раз технические трудности, возникающие при практическом осуществлении этого цикла: холодные и горячие элементы конструкции разделены, а турбина должна работать при постоянных высоких температурах. Поэтому создание турбины стало реальным только после того, как металлурги изобрели термостой-



Индикаторная диаграмма цикла Брайтона. Оба участка — сжатия и расширения (*AB* и *CD* соответственно) — адиабатические.



Двигатель, работающий по открытому циклу Брайтона. Такой цикл служит моделью цикла реактивного двигателя. Левую часть рисунка можно рассматривать как переднюю часть самолета, правую — как хвостовую.

кие материалы, способные длительное время выдерживать действие высоких температур.

Цикл Брайтона, как и другие циклы, можно проанализировать на основе поведения отдельных частиц. Работа производится на участке цикла *CD*, на котором неупорядоченное тепловое движение частиц горячего газа преобразуется (по крайней мере частично) в упорядоченное вращательное движение лопастей турбины. Аналогично на стадии сжатия совершается работа над газом, так как вращающиеся лопасти турбины сжимают газ; их упорядоченное движение передается частицам газа, случайно соударяющимся с ними. В результате соударений упорядоченность движения частиц утрачивается почти мгновенно; при этом механическая энергия переходит в энергию теплового движения частиц. То обстоятельство, что упорядоченное движение передается частицам не от возвратно-поступательно движущегося поршня, а от вращающихся лопастей турбины, не имеет принципиального значения; однако это существенно, ибо обеспечивает плавную и эффективную работу двигателя. Частицы газа не ощущают разницы между соударениями с одной и той же поверхностью (поршнем), движущейся поступательно по направлению к ним или от них, и соударениями с постоянно меняющимися поверхностями (многолопастной турбиной).

На стадии сжатия газа многие атомы обычным образом переходят в возбужденное состояние, при этом занимаемый ими объем уменьшается. Естественное стремление частиц газа к рассеянию, усиленное их возросшими скоростями (а скорости возросли потому, что энергия газа «запасена» в форме кинетической энергии его атомов), внешний наблюдатель воспринимает как увеличение давления газа. Далее, по мере сгорания горючего, высвобождается энергия, которая переходит к газу, приводя его атомы в состояние еще более сильного возбуждения (если источник теплоты внешний, то энергия попадает к газу через теплопроводящие стенки). В результате газ переходит от состояния, соответствующего на диаграмме точке *B*, в состояние, соответствующее точке *C*. Частицы газа рассеиваются сильнее, попадая таким образом в область анизотропии механических свойств — область самой турбины. На стадии *CD* частицы газа в результате контакта с лопастями турбины переходят в невозбужденное состояние. При этом температура и давление газа понижаются, и двигатель переходит в состояние, соответствующее точке *D*. На конечной стадии цикла тепловое движение атомов ослабляется, а энергия этого движения передается окружающему пространству. При этом объем газа уменьшается по мере того, как обладающие более низкой энергией частицы покидают области постоянного давления.

Теперь *откроем* систему и подготовим двигатель к «полету», заменив *циркуляцию* рабочего тела в замкнутом пространстве свободным потоком. Двигатель будет иметь тогда вход и выход, через которые новые порции газа постоянно всасываются в двигатель, а старые соответственно выбрасываются в атмосферу. Мы получили, таким образом, *открытый цикл Брайтона,* или модель реактивного двигателя, используемого на летательных аппаратах. С точки зрения термодинамики такой цикл подобен уже рассмотренному: всасываемый газ (воздух) по-прежнему сжимается компрессором, хотя свой вклад в сжа-

тие дает и быстрое движение через атмосферу. Повышение температуры и увеличение объема, занимаемого проходящим воздухом, как и ранее, обеспечивается сжиганием горючего. Горячий газ по-прежнему совершает работу над окружающим пространством. В реальном двигателе работа совершается на двух участках цикла, на каждом из которых действует своя турбина (см. рисунок). Меньшая из турбин приводит в действие компрессор, бóльшая — служит «мускулами» двигателя, заставляя его перемещаться в окружающей среде. В реальном реактивном двигателе вторая турбина лишь подразумевается: газы просто вырываются наружу из хвостовой части двигателя. Эта стадия соответствует совершению работы, так как импульс выбрасываемых из хвостовой части частиц передается самолету как целому; за счет этого атомы самолета и пассажиров движутся вперед. (То же самое происходит, например, с конькобежцем: если он бросит мяч, то начнет двигаться в противоположном направлении — подобная сила тяги называется реактивной. — *Перев.*)

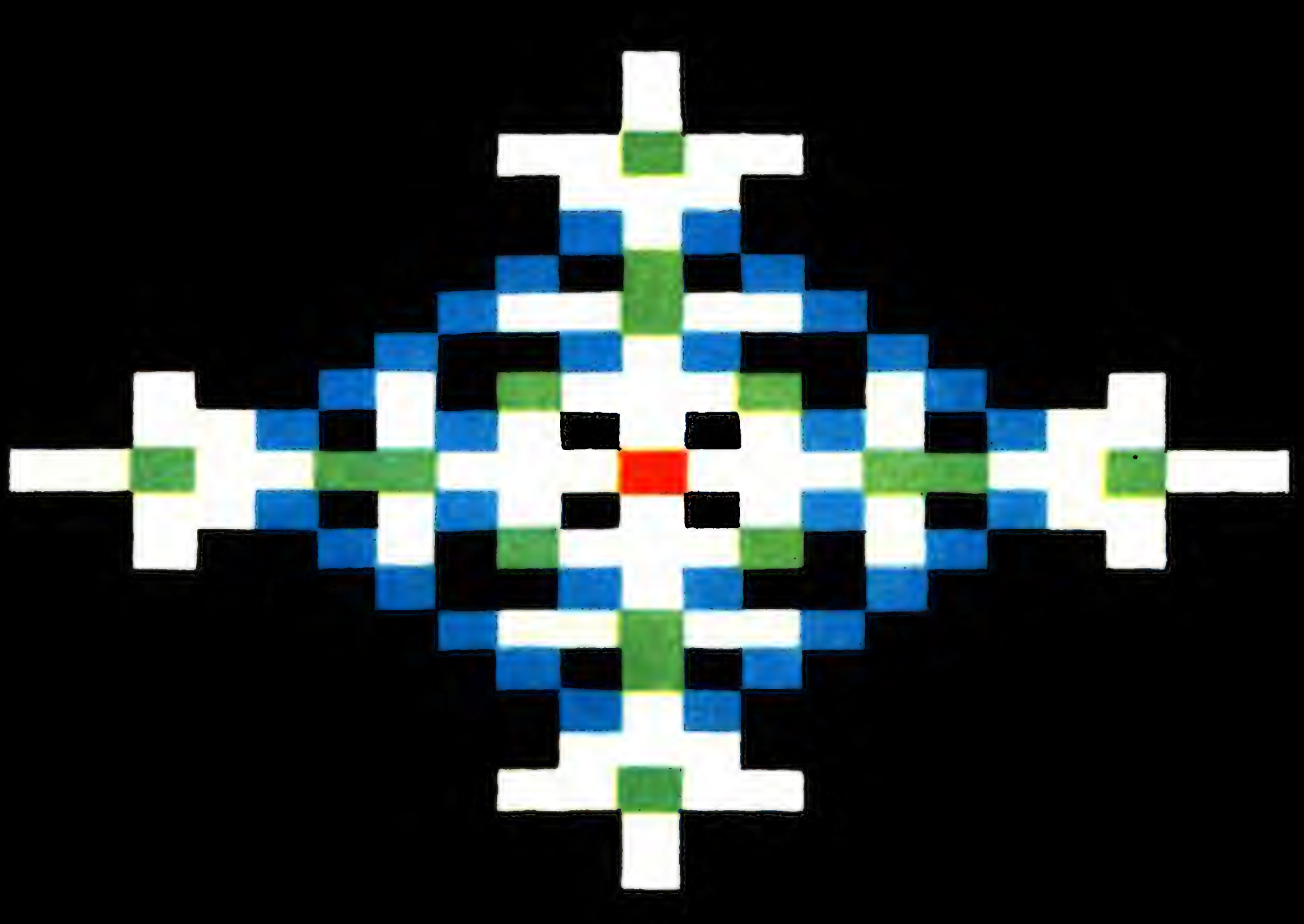
Вперед — к упорядоченности

До сих пор в центре нашего внимания находились «созидательные возможности» хаоса — точнее говоря, возможности возникновения упорядоченного движения из неупорядоченного. Но наше обсуждение этого вопроса было весьма упрощенным. Мы убедились в том, что если в некотором процессе хаоса создается больше, чем уничтожается, то часть его энергии может быть использована в форме энергии упорядоченного движения, разумеется, с соблюдением строгого баланса. Мы также установили, что любое естественное самопроизвольное изменение — это всегда процесс, при котором Вселенная переходит из менее вероятных состояний в более вероятные и как бы «застревает» в них. Но в то же время мы обнаружили, что более вероятное состояние (состояние бóльшего хаоса) может допускать более высокую степень *локальной* упорядоченности, которая возникает за счет большего рассеяния энергии где-то в другом месте Вселенной. Этот факт играет основную роль в нашем дальнейшем повествовании.

Мы рассмотрели ряд устройств, действие которых полностью соответствует второму началу термодинамики, т. е. сопровождается передачей теплоты от нагревателя к холодильнику. Эти устройства позволяют получать механическую движущую силу за счет неравномерности и неоднородности процесса перехода мира в состояние хаоса. Мы рассмотрели различные модификации цикла Карно, которые описывают, по крайней мере теоретически, принципы действия реальных двигателей. В частности, оказалось, что упорядоченное движение можно получить из неупорядоченного путем создания сложных устройств (вспомните рисунок на с. 106, где изображен двигатель, основанный на цикле Брайтона). Однако *механическая упорядоченность,* проявляющаяся внешне в упорядоченном движении частиц, — это всего лишь один аспект общего вопроса о существовании упорядоченных структур. Достижение механической упорядоченности, согласованности движения позволяет, например, строить здания (вместо того чтобы просто нагревать камни там, где они лежат), перевозить пассажиров и грузы. Можно предположить, что аналогичный, но более тщательно разработанный способ извлечения упорядоченности из хаоса позволит нам создавать живые организмы[1]. К анализу этого вопроса мы и перейдем далее.

---

[1] Именно к этому сводятся в конечном итоге все новейшие достижения генной инженерии и биотехнологии. — *Прим. перев.*



ПРЕВРАЩЕНИЯ ХАОСА

6

В конце предыдущей главы мы бегло ознакомились с новым видом вырождения качества. Чтобы получить источник теплоты, мы часто явно или неявно использовали *топливо*. Иными словами, чтобы упорядочить движение атомов, мы использовали энергию, высвобождаемую в ходе определенных химических реакций. Теперь пора посмотреть, каким образом интерпретация второго начала термодинамики на микроскопическом уровне охватывает не только рассматриваемые до сих пор физические, но и химические превращения. Приступив к изучению структурных возможностей хаоса, мы увидим, что в процессе перехода к хаосу могут происходить превращения различных веществ и даже возникать живые организмы.

Одним из простейших примеров физического превращения является охлаждение. Ранее отмечалось, что естественное охлаждение нагретых тел до температуры окружающей среды можно легко объяснить на основе столкновений, происходящих при случайном блуждании атомов и квантов, которое мы называем распространением энергии. Далее мы увидим, что химические реакции, т. е. процессы, при которых одно вещество превращается в другое, это не что иное, как более сложная форма процесса охлаждения. При обычном (физическом) охлаждении атомы вещества отдают энергию своего теплового движения, хаотически делясь ею с окружающими атомами и не испытывая при этом никаких других изменений. При химических реакциях энергия также рассеивается, но атомы, кроме того, меняют своих соседей. В результате возникают новые вещества, так как исходное вещество превращается в какое-либо иное. В этом смысле химические реакции (в том числе и те, что питают энергией мышцы и мозг человека) — это процессы, аналогичные обычному охлаждению. Если так, то и разум человека можно рассматривать как следствие постепенного охлаждения отдельных участков Вселенной[1].

Чтобы в полной мере представить это, нужна соответствующая основа. Прежде всего попытаемся разобраться, что происходит в ходе простой химической реакции и от чего зависит, будет ли вообще протекать та или иная реакция или нет. При этом необходимо различать саму *возможность* реакции и скорость ее протекания. Например, хотя водород и кислород могут реагировать друг с другом (так как при этом Вселенная охлаждается), смесь этих двух газов может оставаться неизменной в течение многих лет — до тех пор, пока мы не вызовем реакцию искрой. Установив различие между возможностью возникновения и скоростью реакции, мы обнаружим, что как направление, в котором протекает самопроизвольная химическая реакция, так и ее скорость зависят от рассеяния энергии — правда, зависят по-разному.

Таким образом, в этой главе будет показано, что, обобщив понятие процесса охлаждения, можно объяснить превращения вещества. Мы увидим также, что подобно тому, как упорядочение создается из беспорядка при локальном превращении теплоты в работу (см. гл. 5), некоторые вещества возникают в результате перехода к более упорядоченному состоянию. При этом, как и ранее, такое кажущееся обращение направления естественных процессов имеет *локальный* характер и сопровождается возникновением еще большей неупорядоченности где-либо в другом месте Вселенной.

---

[1] Разумеется, это утверждение не следует понимать слишком буквально. Феномен сознания человека базируется не только на физико-химических основах, но и на общественной сущности человека. — *Прим. перев.*

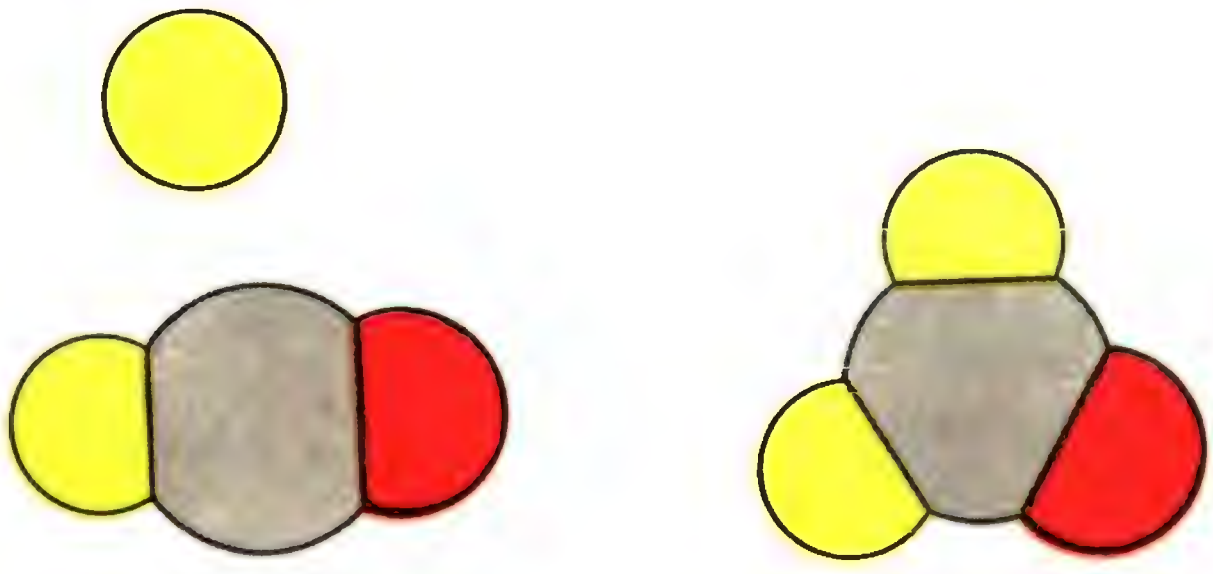
Химические превращения

Для начала рассмотрим детально одну из химических реакций — реакцию «сгорания» железа. Эта реакция на первый взгляд представляется не совсем обычной, ибо мы привыкли считать, что горит, например, уголь, но не железо. Однако в действительности сгорание железа — это одна из важнейших и наиболее распространенных реакций, которую обычно называют *ржавлением* (или *коррозией. — Перев.).*

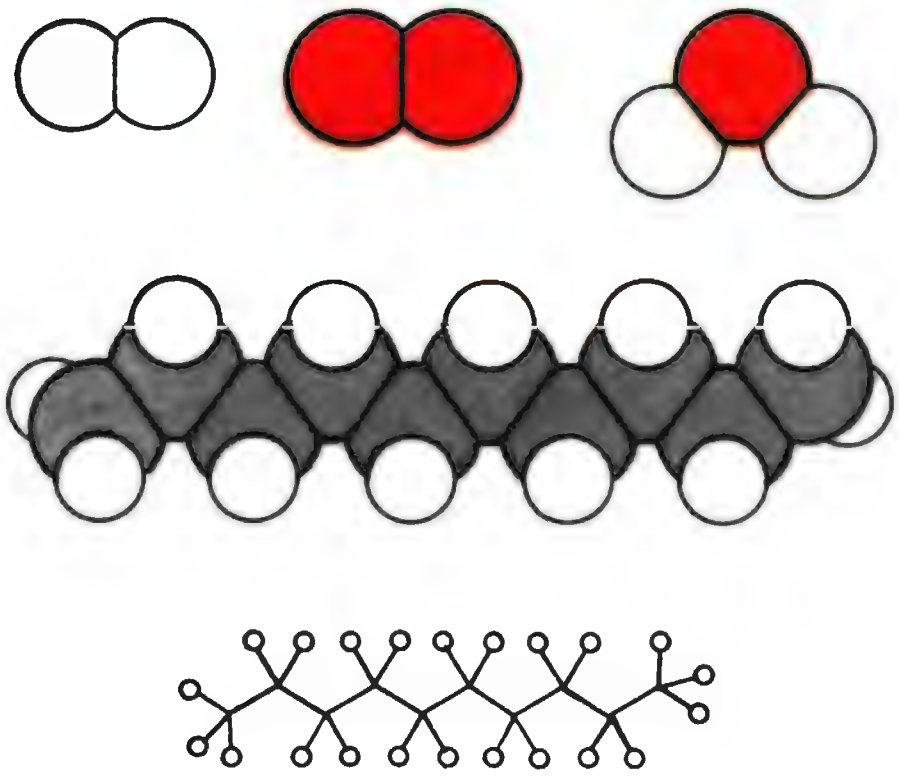
Более того, сгорание железа — это первая стадия в последовательности процессов, которые обеспечили человечеству возможность существовать, развиваться и преобразовывать окружающий мир. Дело в том, что процесс *дыхания* тоже начинается с реакции, которая аналогична сгоранию железа. На этой стадии кислород воздуха соединяется с атомами железа, содержащимися в молекулах гемоглобина, входящих в состав красных кровяных телец (*эритроцитов)* крови. То, что наша кровь окрашена в цвет ржавчины, не простое совпадение: дыхание — это один из видов ржавления. В принципе можно было бы построить двигатель, в котором в качестве горючего используется железо (тогда железный локомотив мог бы передвигаться, сжигая самого себя). Правда, на подобный способ обеспечения энергией природа обрекла нас самих — ряд процессов в организме человека (по крайней мере частично) протекает за счет окисления железа.

Чтобы понять, в какой форме происходит охлаждение Вселенной при реакции окисления — соединения железа с кислородом, — необходимо иметь представление о химических связях. *Химическая связь* — это результат взаимодействия между атомами, который выражается в создании определенной конфигурации атомов, отличающей один тип молекулы от другого. Основную причину существования связи между двумя атомами следует усматривать в том, что при ее формировании полная энергия атомов понижается, т. е. энергия молекулы меньше, чем суммарная энергия изолированных атомов, входящих в ее состав. В этом случае связь устойчива и молекула может существовать. В полную энергию молекулы вносят вклад многочисленные и подчас весьма тонкие процессы, так что устойчивость химических связей является следствием многих квантовомеханических эффектов (здесь, однако, нет необходимости говорить об этом подробно). Для простоты достаточно объяснить устойчивость связи просто понижением энергии при ее образовании. При этом отрицательно заряженные электроны и положительно заряженные ядра атомов перемещаются относительно друг друга, располагаясь в итоге на таких расстояниях, которые выгодны с энергетической точки зрения.

В природе встречаются молекулы всевозможных форм и размеров. Каждое вещество состоит из молекул, атомы которых сгруппированы в характерном именно для данного вещества порядке. Простейшая из возможных молекул — *молекула водорода.* Она *двухатомна,* т. е. состоит из *двух* связанных между собой атомов водорода, ядра которых при этом находятся на расстоянии $7{,}5 \cdot 10^{-11}$ м. Это расстояние называется *длиной связи* молекулы. Молекула кислорода имеет аналогичную структуру: она тоже двухатомна, но ядра атомов кислорода разделены расстоянием $1{,}2 \cdot 10^{-10}$ м. Можно представлять молекулы так, как это изображено на рисунке. Молекула кислорода (O_2) больше, чем молекула водорода (H_2), так как содержит 16 электронов, а молекула водорода — только два.



Устойчивая связь формируется, если энергия получившихся в реакции молекул (справа) ниже, чем полная энергия исходных частиц — атома и молекулы (слева).



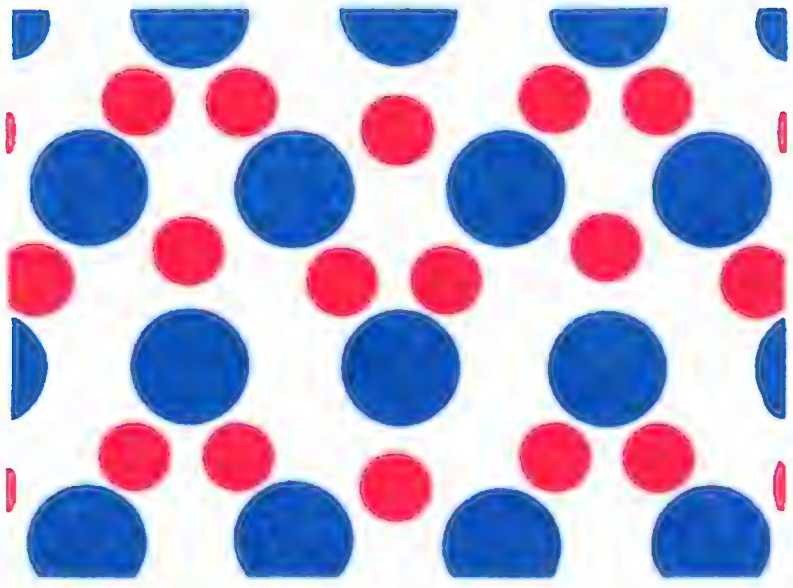
Молекулы бывают всевозможных форм и размеров. Здесь показаны четыре простых примера. Наименьшими размерами обладает молекула водорода (H_2), изображенная в виде двух белых кружков (атомов). Кислород существует в виде двухатомной молекулы O_2 (два красных кружка — атомы). Вода — это трехатомная комбинация H—O—H (сокращенно записываемая в виде H_2O). Длинная зигзагообразная цепочка представляет собой углеводород $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ или $C_{10}H_{22}$, называемый *деканом* (составная часть нефти). Атомы углерода изображены темно-серыми кружками. Тот же цветовой код мы будем использовать в дальнейшем.

Если молекула водорода состоит только из двух ядер и двух электронов, связанных между собой электростатическим взаимодействием, то кусок железа состоит из мириадов взаимодействующих атомов. Кусок железа (или любого другого металла) можно представить как совокупность ядер, между которыми мигрируют некоторые из множества электронов, выполняющие роль всепроникающего электростатического «клея». Свободно мигрирует сравнительно малое число электронов; бóльшая часть их удерживается вблизи своих ядер электростатическим притяжением имеющих большой заряд ядер атомов железа — эти электроны не могут покинуть атом. Образец железа можно представить в виде штабеля ионов[1] железа (имеющих почти сферическую форму), окруженного «морем» электронов, которым удалось покинуть свои атомы. Это море электронов называется «морем Ферми». Каждый атом отдает совсем немного электронов, однако килограмм железа содержит более 10^{25} атомов, и потому число электронов в «море» в любом случае огромно.

Кислород — это газ, состоящий из отдельных молекул O_2 и представляющий собой рой мельчайших частиц, каждая из которых окружена своими электронами. Железо — металл, состоящий из «штабеля» ионов, погруженных в электронное море. Электроны в

Металлическое железо можно рассматривать как совокупность положительно заряженных ионов (голубые кружки), погруженных в море электронов, которые могут свободно перемещаться по решетке.

[1] Ион — это атом, который имеет электрический заряд, так как он приобрел или потерял один или несколько отрицательно заряженных электронов. Ионы железа образуются в результате потери электронов.



Схематическое изображение кристаллической решетки оксида железа. Положительно заряженные ионы железа (голубые кружки) и отрицательно заряженные ионы оксида (красные кружки) жестко удерживаются вместе посредством электростатического взаимодействия.

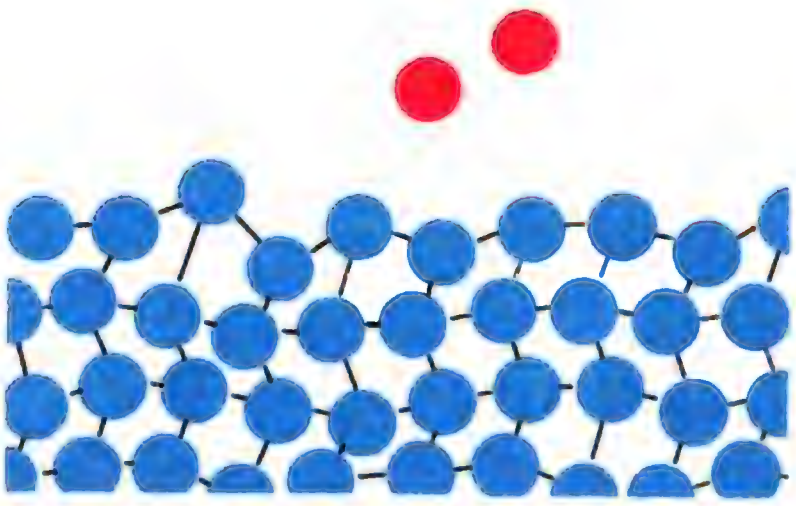
этом море подвижны и могут легко перемещаться. Этим обусловлен ряд характерных свойств железа и других металлов: их электропроводность и характерный «металлический» блеск. С этим связано и такое свойство железа, как ковкость; оно объясняется тем, что группы ионов могут сдвигаться относительно друг друга в море электронов. Именно поэтому из слитка железа можно выковать корпус атомобиля и другие изделия, составляющие неотъемлемые атрибуты цивилизации.

Этих сведений о железе и кислороде нам пока достаточно. Есть еще одно вещество, которое следует рассмотреть здесь, — оксид железа, обычно называемый ржавчиной. Эта комбинация железа и кислорода представляет собой «пепел», образующийся в результате сгорания железа в кислороде. «Пепел» состоит из множества ионов железа и ионов кислорода; последние представляют собой атомы кислорода, которые, приобретя пару электронов, стали отрицательно заряженными[1]. Ионы двух названных видов прочно удерживаются вместе благодаря электростатическому притяжению между противоположными зарядами. Из сказанного следует, что при объединении атомов в группы и образовании различных веществ выделяется определенное количество энергии. Количества энергии, заключенные в совокупности молекул кислорода, в куске железа и щепотке ржавчины, различны, подобно тому как количество энергии, запасенное в нагретом куске железа, отличается от количества энергии, содержащейся в том же самом, но охлажденном куске железа. Именно по этой причине химические реакции аналогичны процессу охлаждения. В различных веществах и различных состояниях одних и тех же веществ запасены различные количества энергии. Разнообразные физические и химические изменения и превращения веществ состоят прежде всего в изменениях количества запасенной в них энергии и способов ее консервации.

Сгорание железа

Все химические реакции представляют собой сложные процессы, но выяснить лежащие в их основе *принципы* вполне возможно, максимально упростив реальную картину и ограничившись, таким образом, *моделью* реакции. Эта модель не претендует на точное описание последовательности событий, происходящих при стремительном и беспорядочном процессе накаливания (или при реальном ржавлении — медленном «тлении», для отдельного атома по-прежнему равнозначном быстрому накаливанию), которое сопровождает сгорание любого реального образца железа. Модель, как обычно, отражает не мелкие детали, а основные черты явления. Итак, представим себе модель реакции следующим образом. Ионы образца железа интенсивно колеблются, в результате чего расстояния между ними непрерывно меняются. В какой-то момент времени ядро одного из ионов может оказаться на слишком большом расстоянии от своих соседей, не характерном для образца в среднем, а в другой

[1] Уточним, что мы рассматриваем продукт окисления, так называемую окись железа, которая является ионным кристаллом, образованным ионами Fe^{3+} и O^{2-}. Обсуждаемая здесь и далее реакция может быть записана в виде $4Fe\ (т) + 3O_2\ (г) = 2Fe_2O_3\ (т)$ (т, г — твердое тело и газ соответственно).

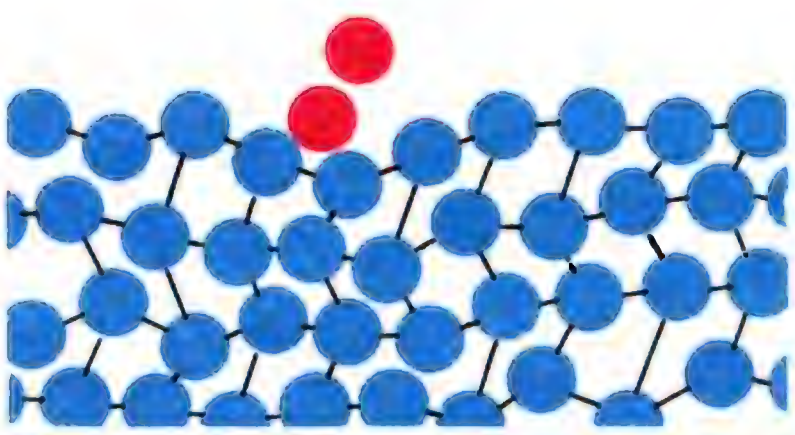


Первый этап в последовательности явлений, происходящих при окислении железа. На этой стадии ионы металла колеблются, так что расстояния между соседними атомами все время меняются. Над атомами металла перемещаются вращающиеся и колеблющиеся молекулы кислорода.

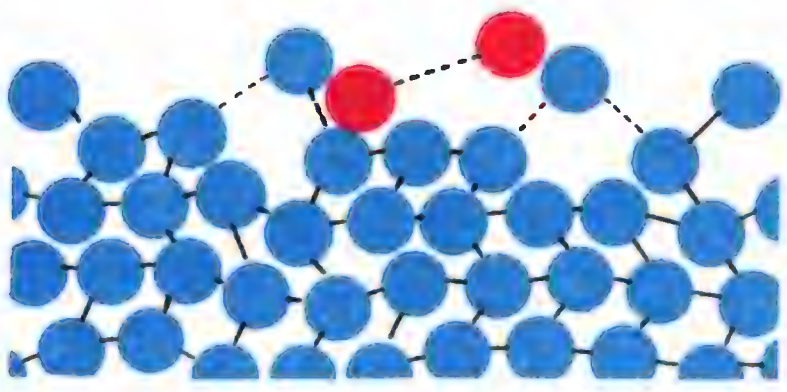
момент — напротив, на очень малом расстоянии. Таким образом, величины расстояний между атомами колеблются случайным образом относительно некоторого среднего значения, что характерно для теплового движения. Если температура образца высока, то движение весьма интенсивно, и отклонение иона от своих соседей может быть велико. Молекулы кислорода находятся в хаотическом движении, характерном для газа. Атомы в молекулах кислорода также колеблются: два атома в молекуле то сближаются, то удаляются друг от друга, соответственно длина связи то уменьшается, то увеличивается. Это колебательное движение представляет собой еще один способ накопления энергии, причем интенсивность этого движения увеличивается с ростом температуры газа.

Молекулы кислорода непрерывно соударяются с поверхностью образца железа. Проследим судьбу одной из таких молекул. Если образец железа достаточно нагрет и соударение довольно интенсивно, то некоторые из атомов могут более или менее одновременно оказаться в таком расположении, что кислородные связи окажутся длинными, расстояние между атомом железа и атомом кислорода — малым, а атом железа удалится от своих соседей на большое расстояние. Подобное расположение можно рассматривать как начало формирования связей между железом и кислородом и начало разрушения связей в исходных чистых веществах — железе и кислороде. Начинающееся перераспределение атомов сопровождается высвобождением энергии (в том случае, если новые связи сильнее старых). Выделившуюся энергию поглощают соседние атомы, которые в результате начинают колебаться интенсивнее (т. е. число возбужденных атомов возрастает). В результате их взаимодействия с более удаленными соседями энергия очень быстро распространяется по всем направлениям от места возникновения реакции.

Поскольку энергия рассеивается из узла решетки, где произошло взаимодействие, атомы задерживаются в новом расположении. В результате появляется зародыш нового вещества — оксида железа, где ионы железа вытеснены из прежнего окружения, а молекулы кислорода распались пополам. Эта вновь образовавшаяся конфигурация атомов не может вернуться к первоначальной, характерной для исходных взаимодействующих веществ, поскольку для подобной спонтанной перестройки потребовалась бы дополнительная энергия. Как и при обычном охлаждении, возможность спонтанного накопления рассеянной энергии здесь настолько маловероятна, что возникшую связь между железом и кислородом можно считать практически вечной. Демон Больцмана может продолжать перераспределение энергии, однако в высшей степени маловероятно, что когда-либо осуществится такой вариант, при котором энергия будет аккумулирована в той точке, где железо и кислород освобо-



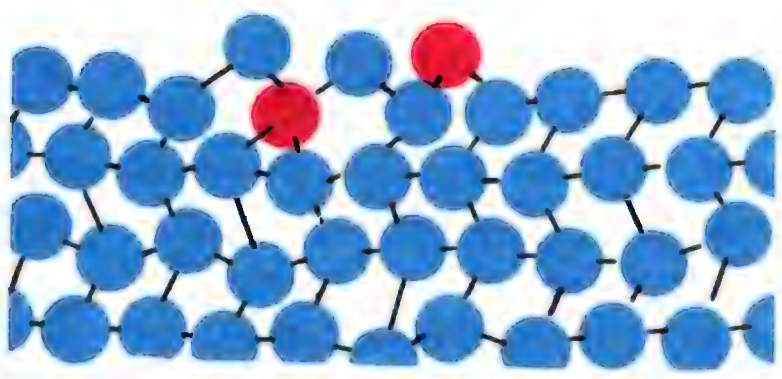
Второй этап. Молекула кислорода соударяется с поверхностью металла, и чем сильнее соударение, тем вероятнее последующие процессы.



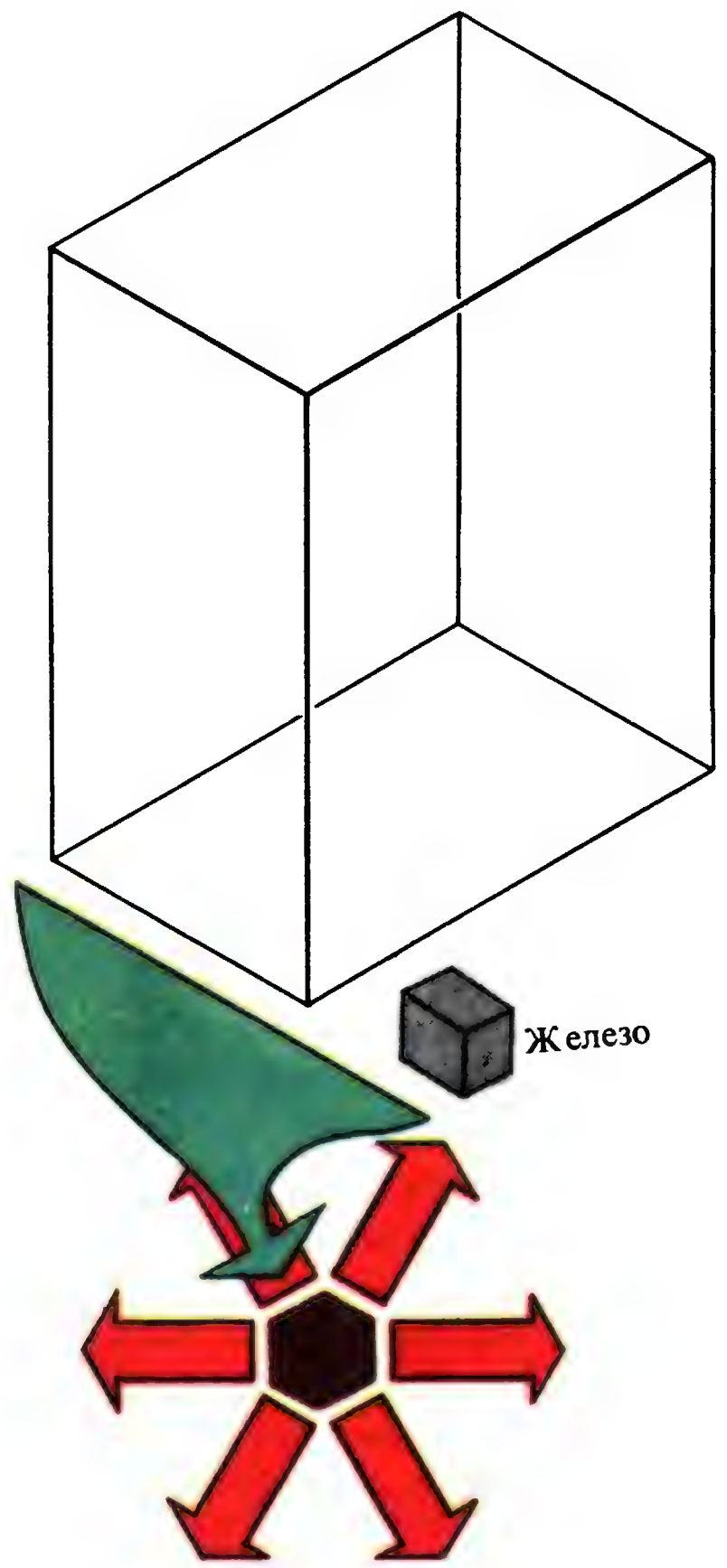
Когда кислород находится в контакте с поверхностью, расстояния между соседними атомами могут сильно меняться (интенсивность таких колебаний зависит от имеющейся в наличии энергии). Здесь показаны два атома кислорода, которые теряют связь друг с другом, образуя взамен этого тесные связи с высвободившимися ионами железа.

дились от своих прежних связей. Железо «сгорело» (окислилось), и оно останется в этом состоянии навсегда.

Тот факт, что железо остается в окисленном состоянии, представляется очень существенным. Прошедшая реакция окисления необратима — точно так же, как необратим процесс охлаждения нагретого куска железа. В результате блуждания атомов взаимодействующих веществ и высвобождения их энергии Вселенная перешла в более вероятное состояние, и попав в него, она остается в нем и не может самопроизвольно вернуться в прежнее, менее вероятное состояние. Демон волен до бесконечности перераспределять возбуждение, но лишь очень малое число способов такого перераспределения могло бы привести к восстановлению исходных взаимодействующих веществ. Переход в состояние,



На заключительном этапе энергия, выделившаяся в результате перестройки связей, высвобождается, а ионы железа и оксида образуют прочные соединения. Начинается образование оксида железа.



При окислении железа наблюдается «конкуренция» между различными способами рассеяния энергии. Хотя энергия высвобождается и рассеивается (красные стрелки), большой начальный объем газа (много больше, чем показано здесь) в результате сводится к маленькой кучке оксида железа.

при котором разрушилась бы возникшая связь, настолько маловероятен, что с практической точки зрения его следует считать невозможным.

Отметим еще одну важную деталь. Вещества, получившиеся в результате реакции, обладают меньшей энергией, чем исходные вещества. Энергия, запасенная в химических связях продукта реакции, меньше, чем энергия, запасенная в тех же связях исходных веществ: излишек энергии безвозвратно отобран — он принял вид энергии теплового движения. В ходе реакции происходит снижение энергии реагирующих веществ. Здесь можно подметить некоторое сходство с поведением мяча, находящегося на склоне холма: он стремится скатиться вниз, но эта аналогия (как, впрочем, и любая другая. — *Перев.*) сколь верна, столь и обманчива. Дело в том, что направление изменения не определяется однозначно количеством энергии, запасенной в химических связях. Продукты реакции, правда, обладают меньшим количеством энергии, чем исходные вещества, т. е. последние стремятся перейти в состояние с меньшей энергией; однако само по себе это не есть *причина* осуществления реакции. Полная энергия Вселенной остается постоянной, и в результате реакции *Вселенная* не переходит в состояние с меньшей энергией. Все происходящее сводится лишь к рассеянию некоторого количества первоначально локализованной энергии. В этом и состоит причина всех химических изменений: как в химии, так и в физике фактором, вызывающим естественные изменения, является случайное, бесцельное, ненаправленное рассеяние энергии.

Но действительно ли энергия рассеивается в рассматриваемом случае? Ответ на этот вопрос сопряжен с затруднением, вообще характерным для анализа именно химических (в отличие от физических) изменений. Уточним, что имеется в виду.

Во время реакции небольшой кусок железа взаимодействовал с несколькими литрами кислорода. Для сгорания (при нормальных условиях) килограмма железа требуется около 300 л кислорода. А продукт реакции — всего лишь щепотка оксида железа. Первоначально энергия молекул кислорода была рассеяна в большом объеме, после реакции все атомы кислорода собрались в небольшом объеме, занятом оксидом. Следовательно, хотя в результате перестройки связей энергия и высвобождалась, в целом произошла все же локализация энергии, так как около 300 л кислорода сконцентрировались примерно в одном литре ржавчины.

Рассеивается энергия или нет — в конечном счете зависит от исхода конкуренции между двумя процессами. С одной стороны, налицо локализация энергии, происходящая по мере того, как газ собирается в малом объеме, занимаемом продуктом реакции, с другой — происходит рассеяние энергии в результате перестройки связей в исходном веществе. Единственный способ разрешить этот вопрос состоит в том, чтобы найти какую-то количественную (численную) меру для всех видов хаоса, встречающихся в процессе реакции.

Воспользуемся для этого сведениями, приобретенными в предыдущих главах. Опуская мелкие детали, остановимся далее только на *принципиальных* моментах.

Один из вкладов в энтропию дает изменение, происходящее в результате перестройки химических связей и выхода энергии в окружающую среду. Это изменение можно охарактеризовать отношением сообщенной теплоты к температуре. Энергию, выделившуюся в виде теплоты при протекании реакции (особенно если это горение, т. е. реакция окисления), легко измерить, поэтому соответствующий вклад в хаос нетрудно рассчитать. При перестройке химических связей происходит положительное изменение энтропии, поскольку высвободившаяся энергия рассеивается в окружающую среду.

Другой вклад в изменение энтропии возникает всегда, когда вещества сами по себе испытывают химические превращения: кислород исчезает, и его атомы соединяются с атомами железа. При этом мы, правда, теряем чистое металлическое железо, но взамен приобретаем сложное ионное твердое соединение. Происходящие изменения имеют сложный характер, и процесс аккумуляции энергии железа, кислорода и оксида происходит сложным образом; энтропия каждого отдельного вещества может быть *измерена*. Как это сделать,

описано на с. 44: необходимо следить за температурой образца в процессе нагревания, а затем соответствующим образом обработать данные. Следовательно, чтобы оценить изменение энтропии при превращении молекул исходных веществ в молекулы продукта реакции, необходимо определить значения энтропии исходных веществ и продукта и вычислить разность между ними.

В итоге мы обнаружим, что полная энтропия взаимодействующих веществ в ходе реакции понизилась. Частично это произошло вследствие того, что кислород в оксиде «крепко» соединен с железом, частично в результате изменения количества энергии, запасенного в химических связях каждого типа. Продукты реакции не только менее рассеяны в пространстве, чем исходные вещества, но и содержат меньшие количества энергии. Следовательно, в целом продукты реакции менее неупорядоченны и потому обладают меньшей энтропией.

Таким образом, оказывается, что уменьшение энтропии вещества (или *системы*, согласно общей терминологии; см. гл. 4) в рассматриваемой реакции значительно меньше, чем увеличение энтропии в окружающей среде. Более точный расчет показывает, что последнее превышает первое в десять раз, так как в ходе реакции высвобождается много энергии (образовавшиеся связи железа с кислородом исключительно сильны), в результате чего в окружающей среде создается высокая степень неупорядоченности. Следовательно, в *целом* превращение железа и кислорода в ржавчину сопровождается увеличением неупорядоченности в мире. Поэтому-то стальным изделиям присуща некая внутренняя нестабильность, вследствие которой автомобили неотвратимо ржавеют и истлевают до полного разрушения.

Охлаждение в роли нагревания

Мы видели, что конечный продукт, обладающий более выраженной структурой (и соответственно более низкой энтропией), может получиться из менее структурно-организованных, но обладающих большей энтропией исходных веществ, если при этом в окружающей среде создается компенсирующая неупорядоченность. Здесь наблюдается полная аналогия с получением работы за счет теплоты.

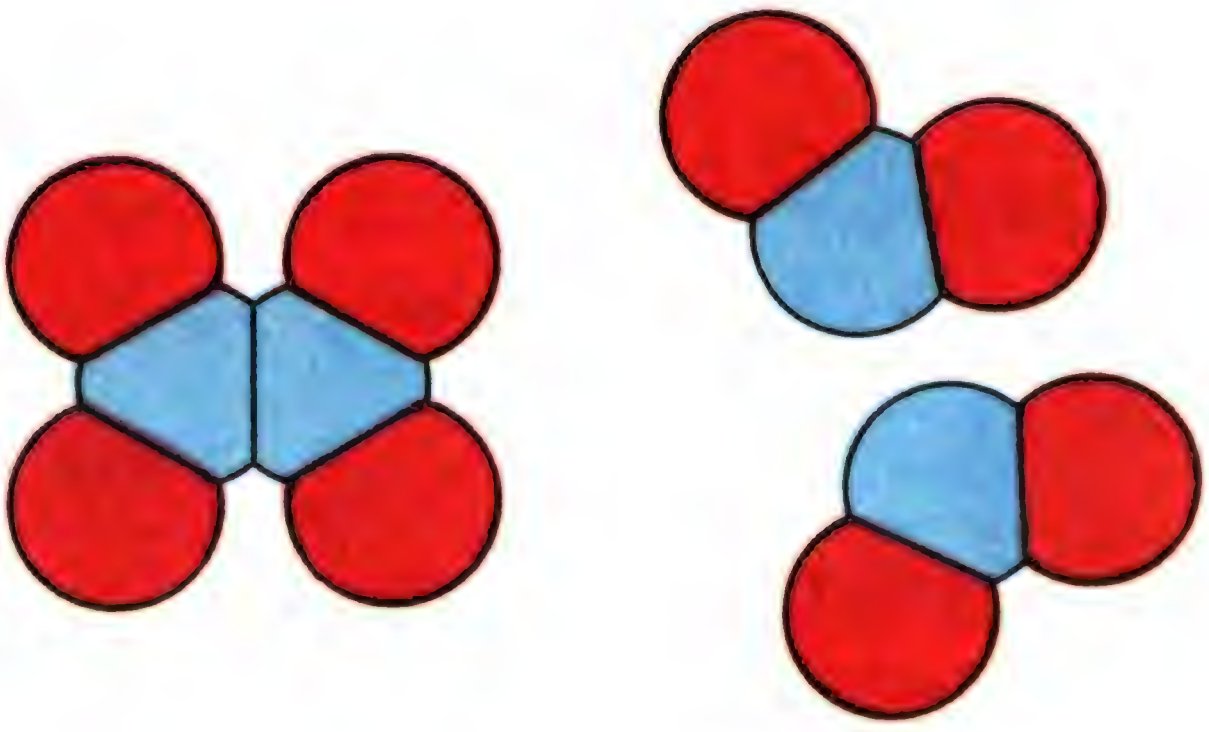
Это первая ступень в нашем изучении химических превращений. Позже мы вернемся к данному вопросу. Теперь же исследуем другой аспект проблемы, касающийся разнообразных проявлений природы, на первый взгляд простых и понятных, но в действительности обманчивых, которые она демонстрирует на своем пути к полному хаосу. Химическое охлаждение, как мы увидим, может принять весьма необычную форму — оно может сопровождаться *притоком* теплоты.

Чтобы убедиться в этом, рассмотрим реакцию другого типа, простым примером которой может служить распад молекулы на два фрагмента. Эту реакцию можно изобразить в следующем виде: $A — A \rightarrow 2A$; предположим, что участвующие в реакции вещества, исходное вещество $A — A$ (A_2 для краткости) и продукт реакции A, — газы[1]. Условимя также, что в процессе реакции давление и температура поддерживаются постоянными.

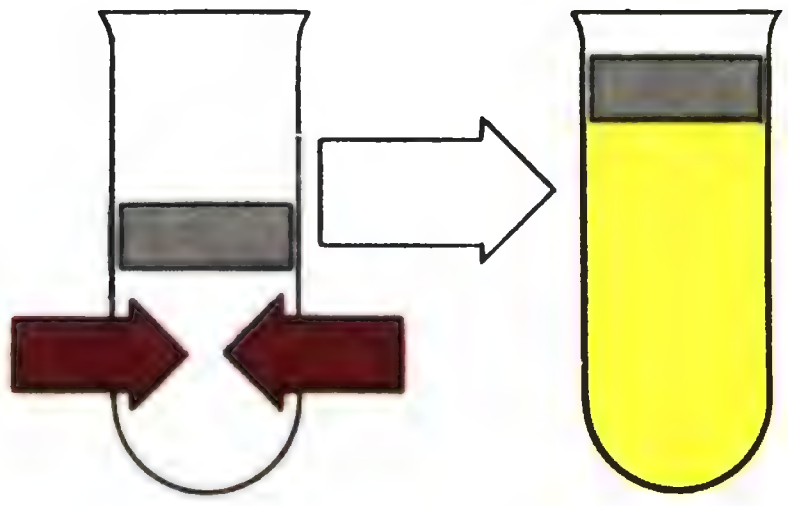
Тогда нетрудно установить, каковы условия, необходимые для протекания этой реакции. Во-первых, нужна энергия, чтобы разорвать связь A — A. Эта связь может быть слабой, но сами по себе атомы не разлетаются друг от друга. В отличие от реакции окисления («горения») железа в данной реакции не создается никаких новых связей и, следовательно, отсутствует компенсирующее уменьшение энергии. Если реакция протекает в направлении от чистого соединения A_2 к A, то к исходному веществу необходимо подводить энергию. Тогда продукты реакции (если они образуются) обладают *большей* энергией, чем исходное вещество. Утверждение, что реакция протекает благодаря тому, что исходные вещества понижают свою энергию (подобно мячу, скатывающемуся с холма), оказывается здесь

---

[1] Примером такой реакции может служить распад двуокиси азота: $O_2N — NO_2 \rightarrow 2NO_2$. Исходное вещество — бесцветный газ, продукт — темно-коричневый газ; поэтому протекание реакции легко наблюдать, следя за цветом.



Пример реакции $A_2 \rightarrow 2A$, называемой диссоциацией. Азотный ангидрид N_2O_4 распадается по слабой N—N связи, образуя две молекулы двуокиси азота NO_2. Атомы азота голубого цвета.



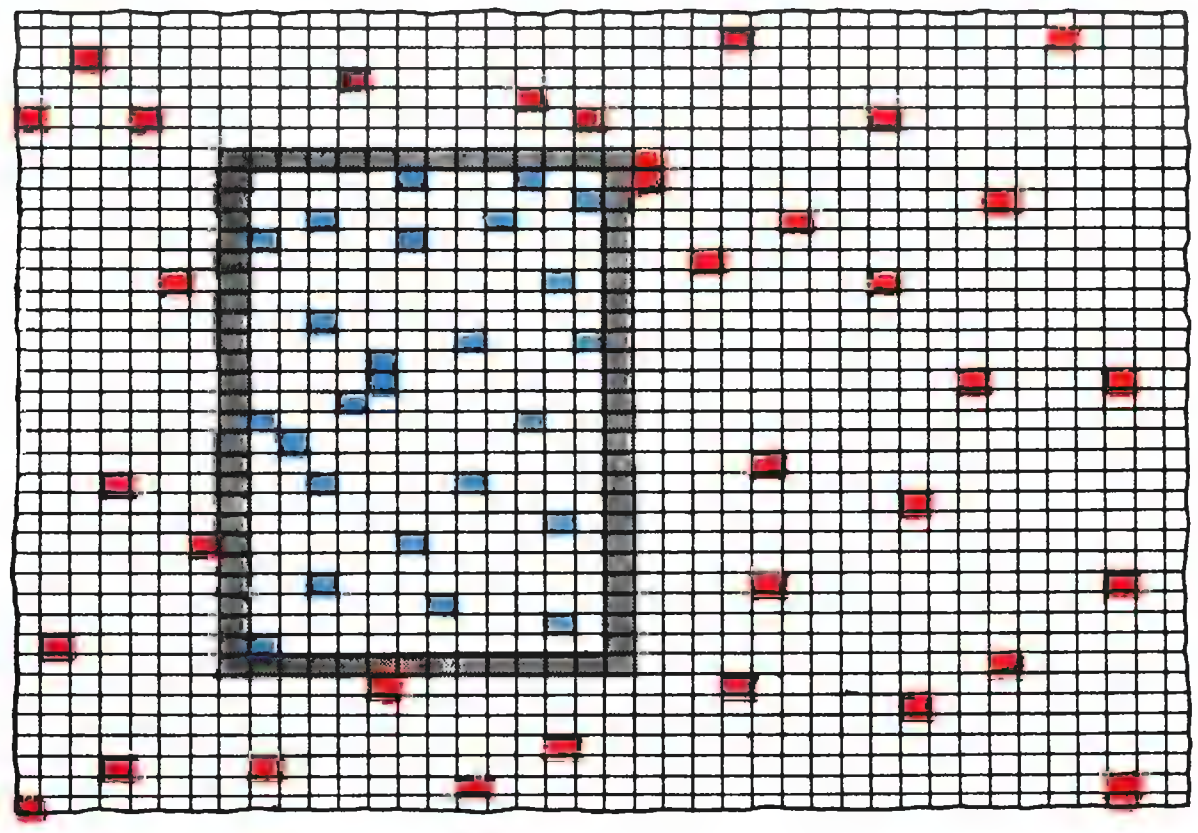
Реакция диссоциации при постоянном давлении сопровождается *притоком* энергии. Мы увидим, однако, что и в этом случае по-прежнему имеет место рассеяние энергии.

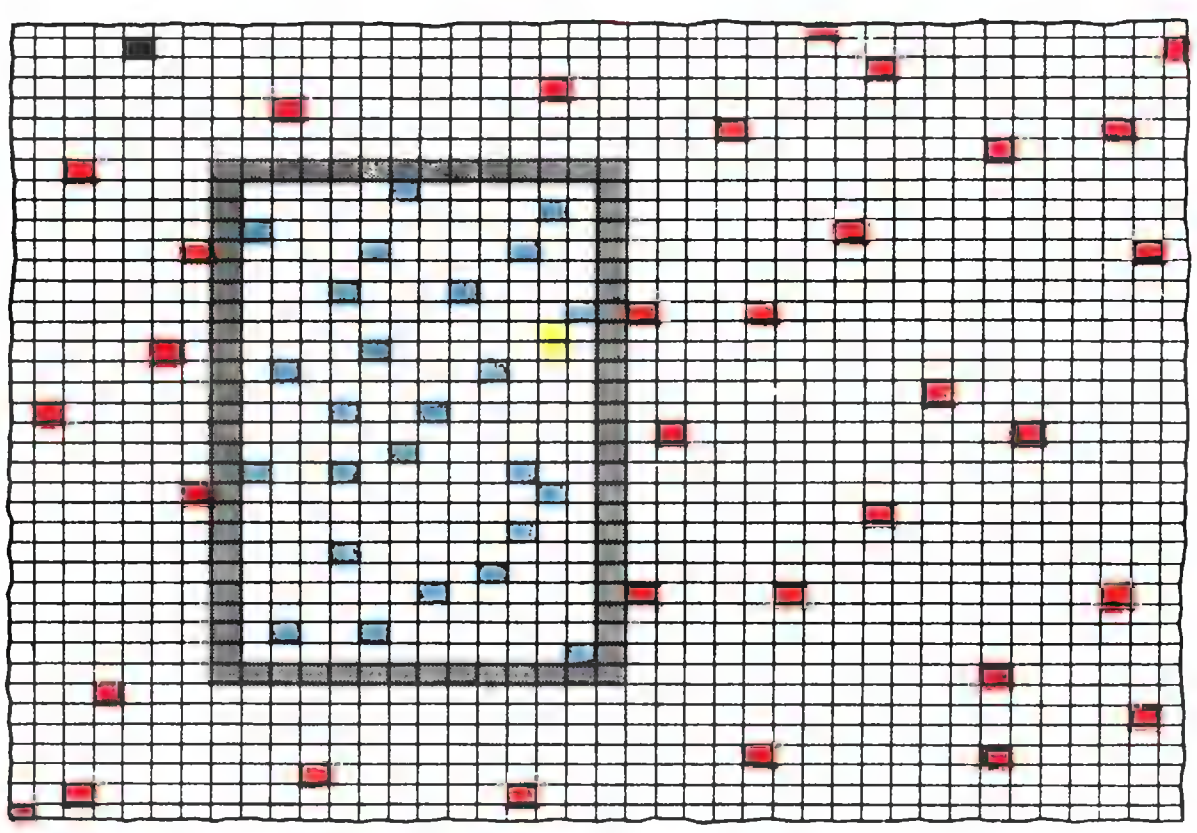
чрезмерно упрощенным. Если бы это было действительно так, то рассматриваемая реакция вообще не происходила бы, поскольку она аналогична вкатыванию мяча на холм. Тем не менее известно, что реакции типа $A_2 \rightarrow 2A$ происходят. Таким образом, столь наивную точку зрения невозможно убедительно обосновать.

Причина протекания реакции, как отмечалось ранее, состоит в том, что она соответствует не уменьшению энергии, но ее *рассеянию*. Точнее говоря, данная реакция соответствует *понижению качества, а не уменьшению количества*. Следовательно, необходимо до конца исследовать различные каналы рассеяния и выявить их вклады в хаос. Мы увидим, что хотя энергия может поглощаться (как это показано, например, на рисунке), иногда она может стать при этом *более* рассеянной. Поэтому с учетом того, что охлаждение обычно сопровождается рассеянием, аккумуляция энергии при подобной реакции может также соответствовать охлаждению.

Протекание реакции $A_2 \rightarrow 2A$ вносит в хаос следующие вклады. Прежде всего уменьшается рассеяние энергии, поскольку тепловое движение частиц окружающей среды, «забредающих» в область реакции, частично гасится, а полученная энергия используется для разрушения связей A — A; это соответствует уменьшению энтропии окружающей среды. При разрыве связи A — A там, где находилась одна частица, возникает две. Пока не произойдет других изменений, реакция будет приводить к удваиванию числа частиц в том же объеме, в результате чего возрастает вдвое давление газа. (Давление газа, как уже отмечалось, создается столкновением частиц, и если в том же объеме частиц стало вдвое больше, то давление также возросло вдвое.) Таким образом, чтобы поддерживать давление неизменным, необходимо увеличить вдвое объем, в котором протекает реакция (при неизменной температуре. — *Перев.*). Это соответствует физическому *рассеянию* продуктов реакции, а тем самым и энергии, которой они обладают, так что в итоге их энергия возрастает.

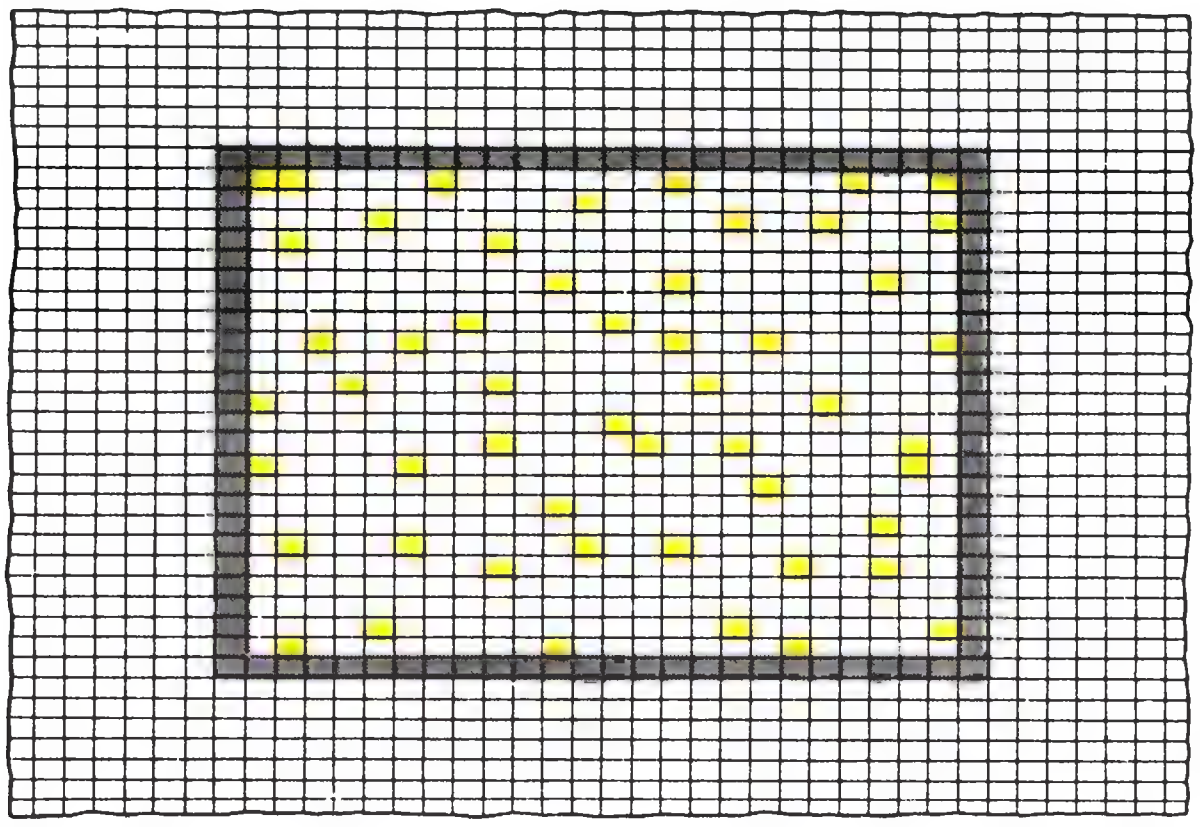
Итак, теперь можно установить наличие трех вкладов в изменение энтропии Вселенной за счет процесса распада молекул A_2 (при условии постоянных давления и температуры). Во-первых, происходит изменение энтропии, обусловленное заменой одной частицы (молекулы) A_2 двумя частицами (атомами или молекулами) A. Молекулы A_2 и A запасают энергию разными способами, и аналогично тому, как энтропия железа в твердом состоянии отличается от энтропии оксида железа, энтропия молекулы A_2 отличается от энтропии мо-



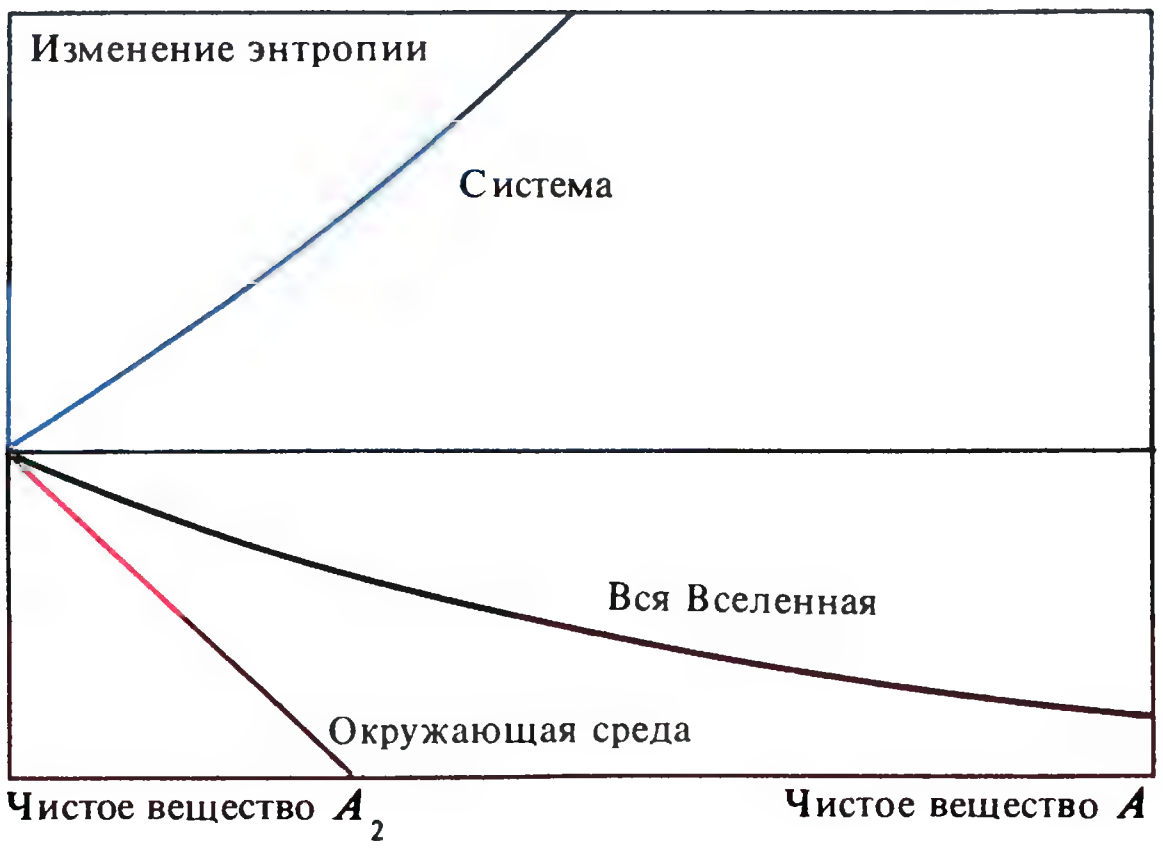


Модель реакции диссоциации во вселенной Марк II. Процесс диссоциации сопровождается притоком энергии. Голубые прямоугольники — молекулы A_2; чтобы они диссоциировали на две молекулы А (желтые прямоугольники), в систему должна поступать энергия из окружающей среды. При этом энтропия последней уменьшается.

лекулы А, причем в обоих случаях величину энтропии можно измерить. Изменение энтропии, вызванное превращением молекулы A_2 в две молекулы А, может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от специфики химических соединений, участвующих в реакции. Это изменение можно определить по измеренным (и часто даже протабулированным) значениям энтропии отдельных веществ — достаточно лишь вычислить их разность.



Чтобы давление оставалось постоянным (условие, наложенное нами на реакцию), объем сосуда должен увеличиваться. Сравните начальное состояние (26 молекул A_2) и состояние полной диссоциации (52 молекулы А). Для поддержания постоянного давления объем должен быть удвоен (температура, как и давление, остается постоянной).



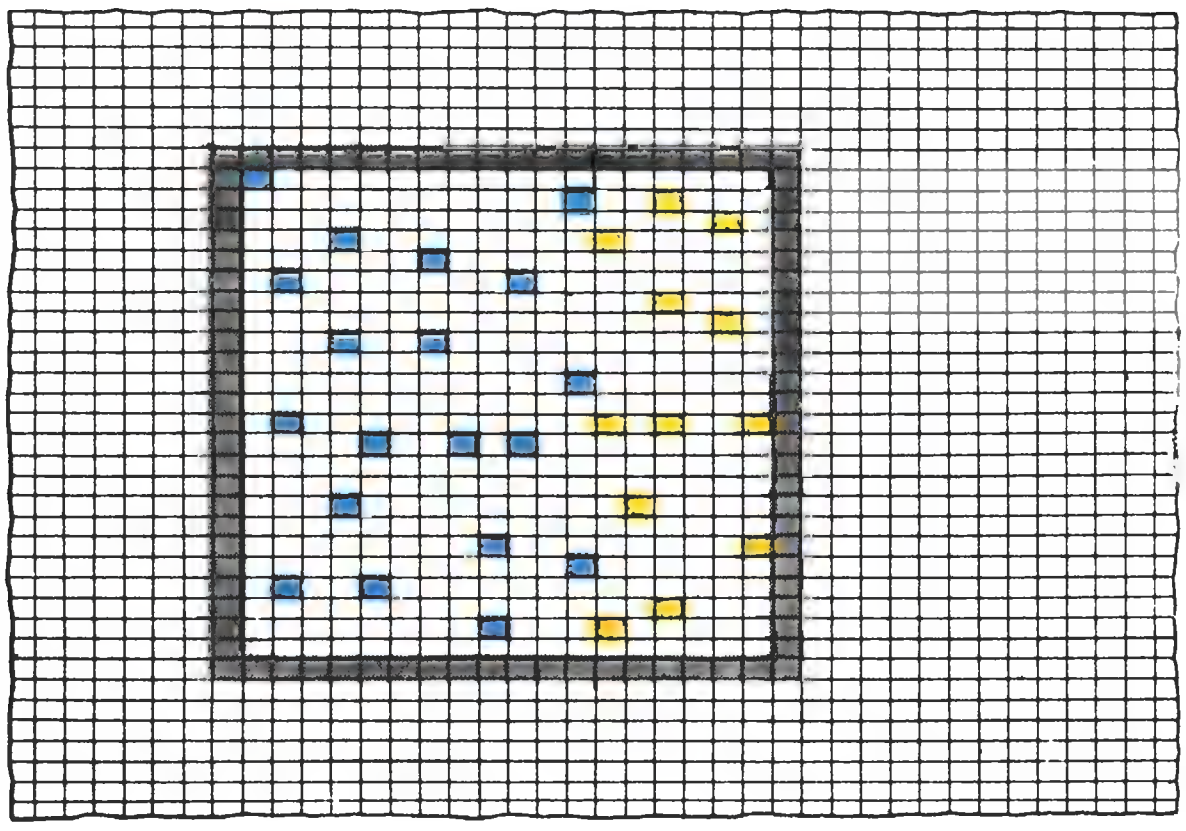
Кривые изменения величин энтропии системы и окружающей среды, а также их суммарной энтропии в процессе превращения чистого соединения A_2 в чистое соединение A. Отметим, что кривая полной энтропии имеет максимум лишь в начальной точке. Поэтому кажется, что вещество A_2 должно остаться неизменным.

Второй вклад в изменение энтропии обусловлен разностью объемов реагирующих веществ и продуктов реакции. В случае реакции $A_2 \longrightarrow 2A$ эта разность *положительна*, так как продукты реакции занимают больше места, чем исходные вещества.

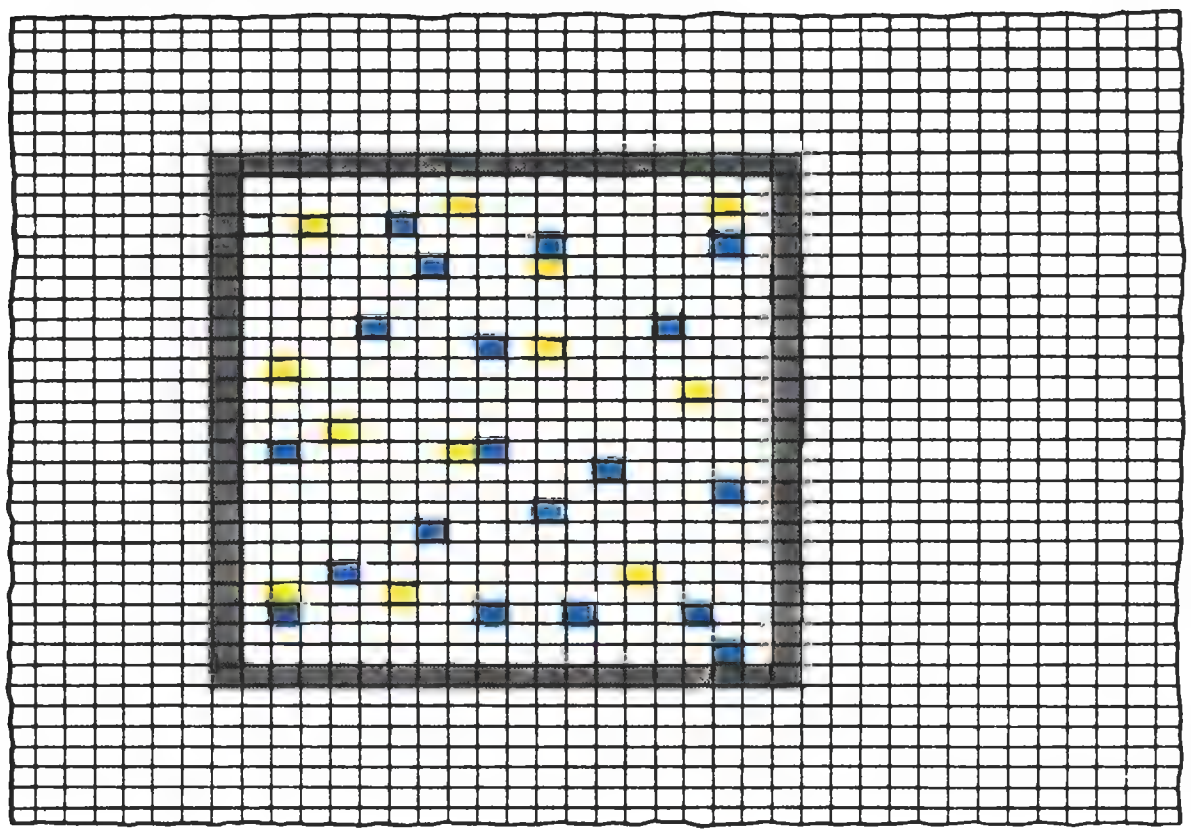
Третий вклад — изменение энтропии окружающей среды. В рассматриваемой реакции диссоциации $A_2 \longrightarrow 2A$ требуется затрата энергии для разрушения связи, поэтому искомая разность *отрицательна* и, следовательно, энтропия окружающей среды уменьшается.

Суммарное изменение энтропии может быть как положительным, так и отрицательным — результат зависит от соотношения перечисленных трех вкладов. Для рассматриваемой реакции (см. примечание на с. 117) полное изменение энтропии *отрицательно*. Это означает, что для *реальной* реакции — одной из тех, что протекают в направлении диссоциации $A_2 \longrightarrow 2A$, — следует ожидать, что указанные изменения приведут к *уменьшению* энтропии в ходе реакции. Итак, произошло нечто удивительное: похоже, что мы открыли самопроизвольно протекающую реакцию, в результате которой энтропия Вселенной уменьшается!

По-видимому, мы просто не учли еще какой-то вклад в энтропию. Пока мы рассчитали изменение энтропии, возникающее при превращении *чистого* вещества A_2 в *чистое* вещество A. При этом ни на одном этапе не упоминалась роль процесса *смешения*, которое также является одной из форм беспорядка. Действительно, если в одном объеме одновременно присутствуют различные компоненты (например, вещества A_2 и A на промежуточной стадии реакции), то энтропия смеси выше, чем в случае, если бы в том же объеме находился только один из компонентов. В конечном счете именно к этому сводится причина смешения



Анализируя изменение энтропии, мы не учли энтропии смешения и неявно предположили, что на каждой стадии реакции оба компонента остаются несмешанными, как это показано здесь.

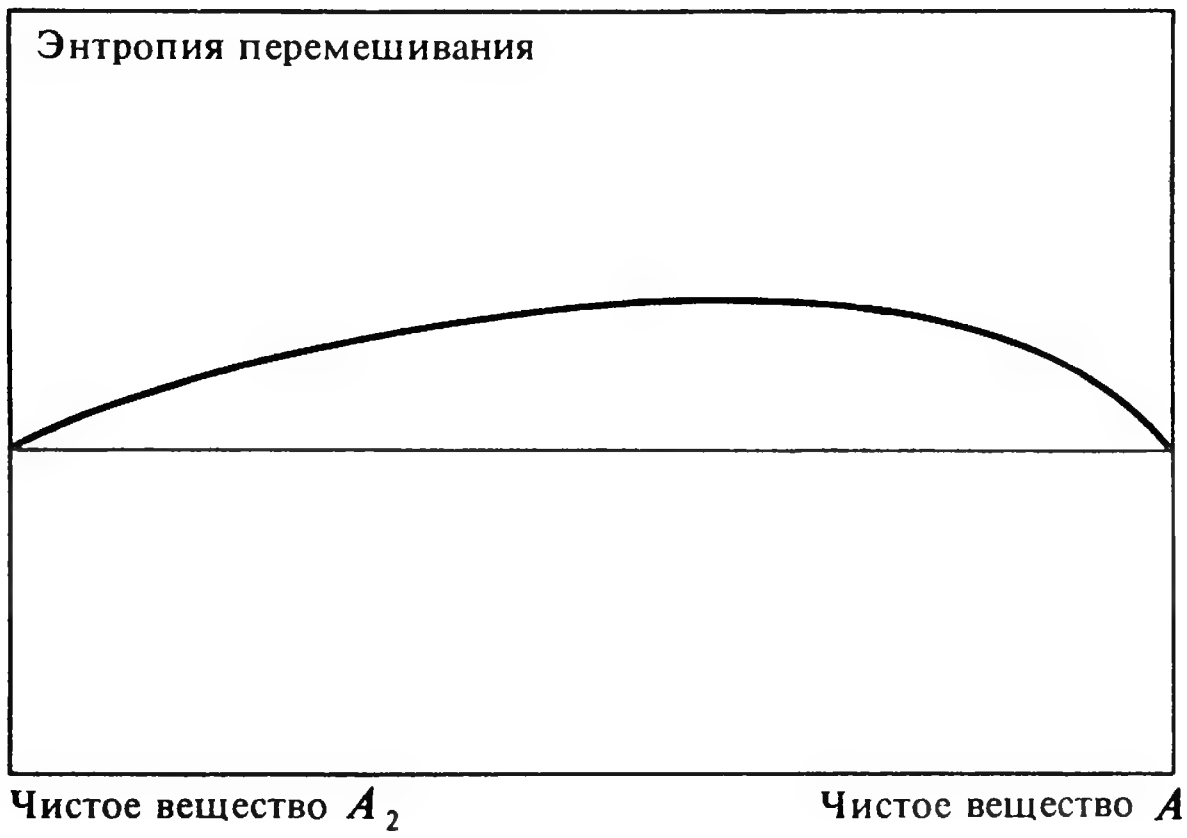


Энтропия, как и неупорядоченность, возрастает, когда частицы двух газов перемешиваются. Именно поэтому газы самопроизвольно смешиваются. Это необходимо учесть при расчете энтропии в реакции диссоциации. Величина вклада в энтропию, обусловленного смешением, зависит от относительного количества смешивающихся веществ.

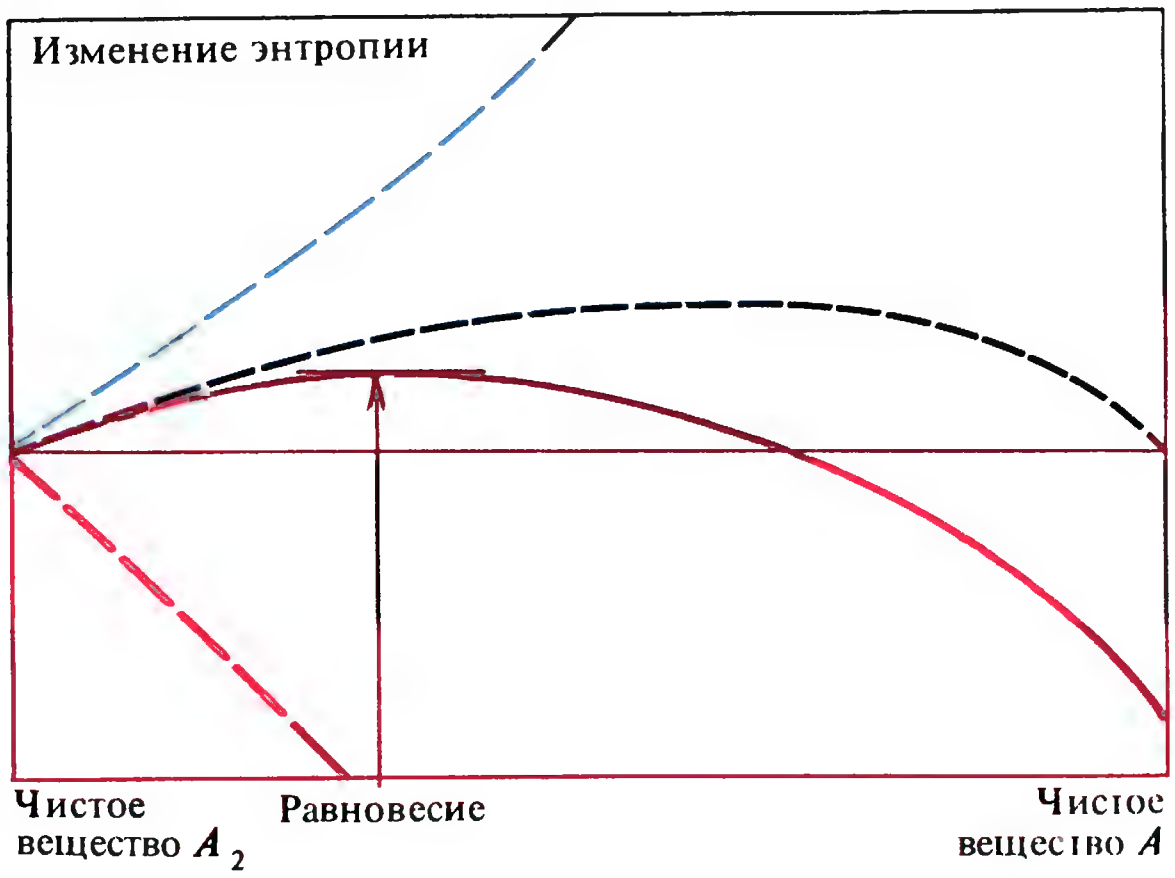
газов. Направление самопроизвольного изменения соответствует переходу от разделенных веществ к их смеси, что способствует увеличению хаоса во Вселенной (и тем самым повышает ее энтропию). В реакции $A_2 \longrightarrow 2A$ смешение происходит сразу же, как только распадается первая молекула A_2.

Сначала, когда имеется лишь чистое вещество A_2, смешения не происходит, следовательно, не возникает и никакого дополнительного хаоса за его счет. Если бы распались *все* молекулы исходного вещества, то смешение вновь не вызывало бы никакой неупорядоченности, так как в этом случае присутствовало бы только чистое вещество A. Однако на *промежуточных* стадиях в результате смешения возникает дополнительная неупорядоченность, так как оба вещества, A_2 и A, вместе находятся в одном объеме. Этой неупорядоченности соответствует положительный вклад в энтропию, причем он достигает максимума, когда вещества A_2 и A присутствуют в смеси в равных количествах.

Полное изменение энтропии в процессе реакции $A_2 \rightarrow 2A$ складывается теперь, очевидно, не из трех, а из *четырех* составляющих. Они обусловлены изменением самих молекул, изменением объема системы, в которой происходит реакция, изменениями в окружающей систему среде, вызванными «размытием» энергии, и, наконец, смешением на промежуточных стадиях реакции. Последний вклад порождает «горб» (см. график на с. 120). В результате мы получаем кривую, изображенную на приведенном здесь рисунке. На ней (при некотором промежуточном значении концентрации реагентов) виден небольшой, но достаточно заметный максимум.



Энтропия, обусловленная смешением двух газов, на каждой стадии реакции диссоциации молекул A_2. Она равна нулю, когда присутствует только один тип молекул (левая или правая крайние точки), и достигает максимума при промежуточном составе. (Горизонтальная ось соответствует *молярной доле* соединения A в смеси.)



Три составляющие энтропии, возникающие в реакции диссоциации. Синей линией показано увеличение энтропии системы, а красной штриховой — уменьшение энтропии окружающей среды (как на рисунке на с. 120). Черной линией отмечен вклад в энтропию, обусловленный смешением (см. предыдущий рисунок). Полная энтропия изображена красной линией, имеется очевидный (хотя и не очень острый) максимум, который соответствует равновесному составу реагирующей смеси. Смесь стремится к этому значению состава, независимо от того, каким было начальное значение.

Теперь можно понять, что происходит в процессе реакции и каким образом система «решает», где реакция должна остановиться. Если сначала имелось некое чистое вещество A_2, то хаос во Вселенной возрастает, если оно распадется на составные части (важный вклад в увеличение энтропии дает при этом смешение). Таким образом, реакции типа $A_2 \rightarrow 2A$ во многом определяются той неупорядоченностью, которая возникает при смешении. Не все молекулы A_2 распадаются, ибо в противном случае реакция зашла бы слишком далеко (вдоль кривой на с. 122) и не способствовала бы результирующему возрастанию хаоса. Но в действительности происходит другое: реакция протекает до тех пор, пока не распадется определенная *часть* молекул; насколько велика эта часть, зависит от условий протекания реакции (температуры и давления). После этого система приходит в динамическое равновесие. Это высокоэнтропийное (и следовательно, реализующееся с высокой вероятностью) состояние Вселенной, после попадания в которое она как бы «застревает» в нем. Демон может, как и прежде, продолжать перераспределять энергию, имеющуюся в его распоряжении (правда, делать это в окружающей систему среде стало труднее, так как там понизилось число возбужденных атомов). Кроме того, демон получил теперь возможность представлять и сами частицы. Точнее говоря, он может физически перемещать частицы не только благодаря увеличению объема системы, но и вследствие появления в смеси молекул различных сортов. Но очень маловероятно, что демон сможет перераспределить молекулы так, чтобы они заняли первоначальный объем и число молекул чистого вещества A_2 совпадало бы с исходным. Переход от чистого вещества A_2 к смеси вещества A_2 с продуктом реакции — веществом A — практически можно считать необратимым.

Аналогичные рассуждения применимы и в том случае, если в качестве исходного вместо вещества A_2 взять вещество A и ввести его в сосуд. Теперь мы знаем, что росту хаоса соответствует *соединение* части молекул A друг с другом, т. е. образование молекул A_2. На первый взгляд при этом происходит процесс, обратный возникновению хаоса, но фактически Вселенная просто поднимается по правой стороне кривой энтропии (см. рисунок на с. 122). Теперь, хотя из фрагментов и создаются сложные структуры, хаос во Вселенной все равно продолжает возрастать. Смесь постепенно возвращается к прежнему составу, соответствующему максимуму на кривой энтропии и максимуму хаоса Вселенной.

Подведем итоги. Мы установили, что одни реакции могут порождать хаос, допуская утечку энергии в окружающую среду (такие реакции называются *экзо*термическими. — *Перев.)*, тогда как другие приводят к такому же результату, отбирая энергию извне (такие реакции называются *эндо*термическими. — *Перев*). В последнем случае неупорядоченность в окружающей систему среде понижается, а взятая извне энергия идет на увеличение хаоса *внутри* самой системы. Естественное направление протекания

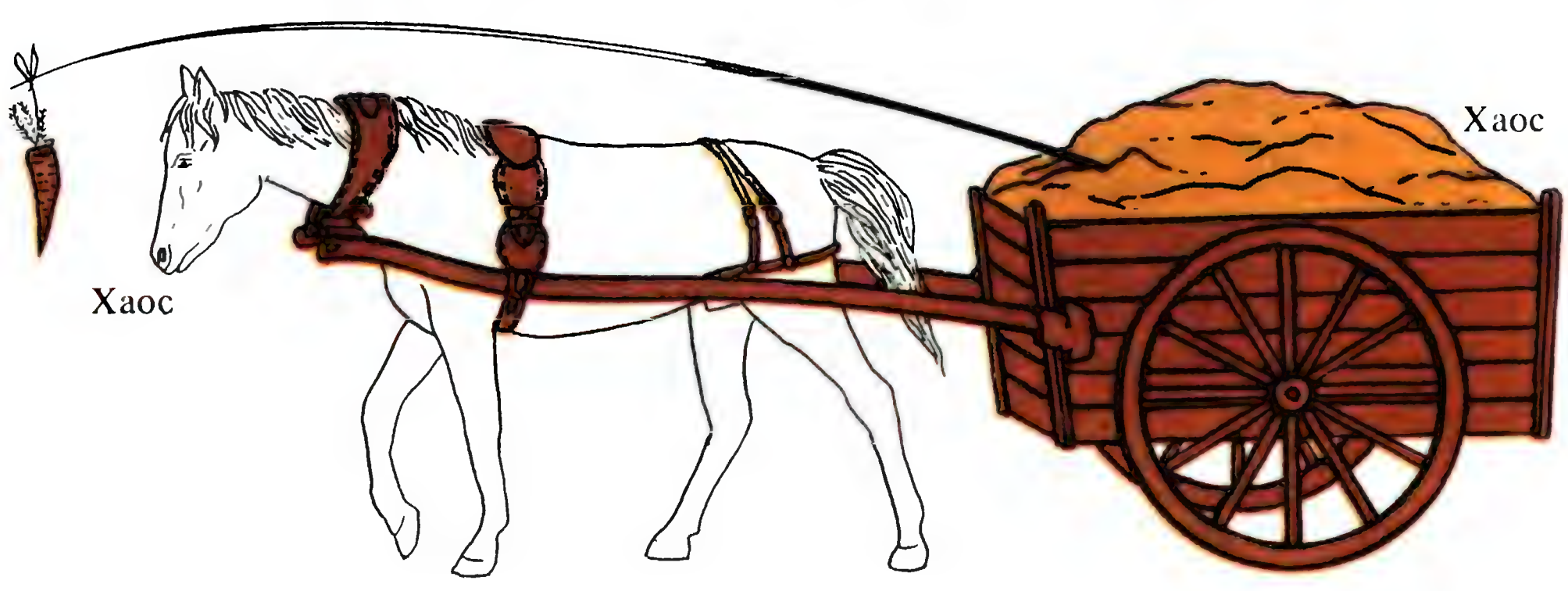
реакции любого вида всегда связано с созданием всеобщего хаоса. В этом смысле все реакции похожи на процесс охлаждения, но распределение энергии при ее рассеянии в этом случае более тонкое. Только поэтому у неискушенного человека может создаться впечатление, что природа процессов охлаждения и естественного протекания химических реакций различна.

Скорость рассеяния

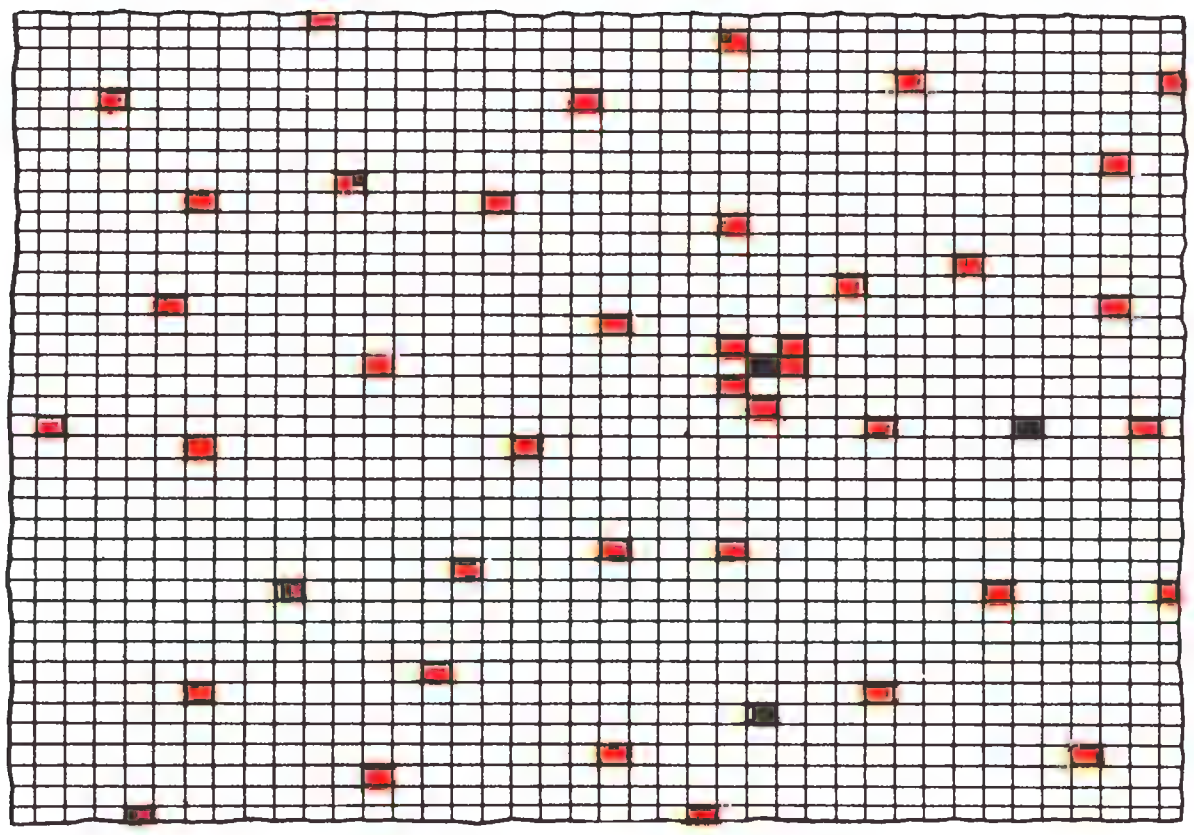
Ранее отмечалось, что важно различать *направление* спонтанных (или самопроизвольных) изменений и *скорость* их осуществления. Спонтанно — не значит быстро, хотя некоторые спонтанные процессы действительно протекают очень быстро. Спонтанно означает естественно, и это определение относится к процессам, которые могут происходить без каких-либо усилий с нашей стороны способствовать их осуществлению. Тот факт, что автомобиль выдерживает по крайней мере несколько лет эксплуатации, несмотря на постоянное корродирующее воздействие очень активного кислорода, показывает, что в химических превращениях важно не только направление процесса, но и скорость.

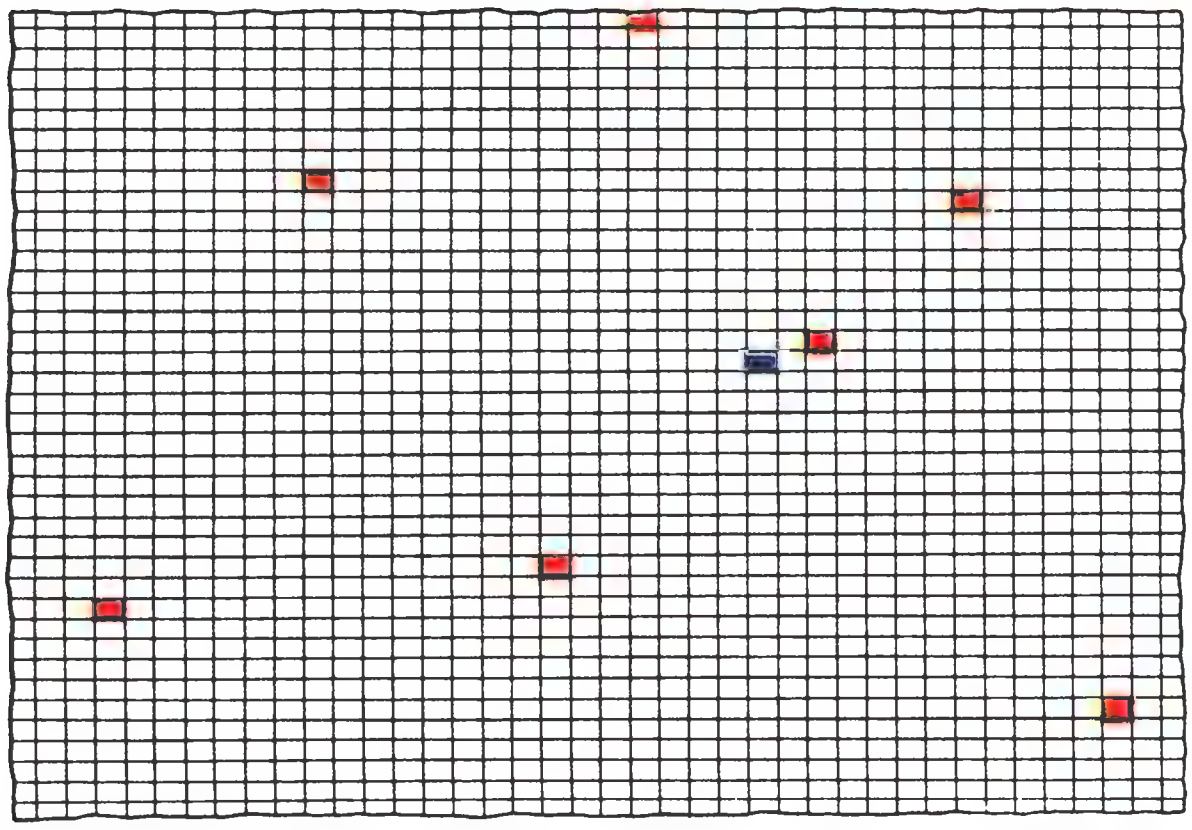
Совсем в другой связи говорилось, что хаос для лошади это не только морковка, которую она желает получить, но и поклажа, которую ей приходится тащить. Что же скрывается за этим замечанием? В качестве ответа на этот вопрос покажем, что анализ процесса рассеяния энергии позволяет определить не только направление естественных изменений, но и скорость их протекания. Другими словами, хаос определяет не только конечную «участь» системы, но и скорость, с которой система к ней стремится.

Чтобы увидеть, каким образом хаос может сдерживать (или, наоборот, ускорять) естественные процессы, вернемся вновь к реакции окисления (горения) железа. В частности, сосредоточим внимание на существенной черте нашей модели реакций: в процессе колебаний ионов железа относительно ближайших соседей они смещаются на расстояние, превышающее обычное для данных условий (см. рисунок на с. 115). Если подобное смещение происходит в тот момент времени, когда молекула кислорода соударяется с данным участком поверхности металла, то атомы могут перестроиться так, что их расположение будет соответствовать началу процесса образования оксида железа. Поскольку выделившаяся при этом энергия передается в окружающее пространство и теряется безвозвратно, перераспределение атомов приостанавливается, и зародыш нового соединения «замораживается». Очевидно, что скорость реакции зависит от того, сколь часто атомы железа совершают ко-



Неупорядоченность — это и морковка, и поклажа. Она определяет как направление спонтанных изменений, так и скорость достижения равновесия.



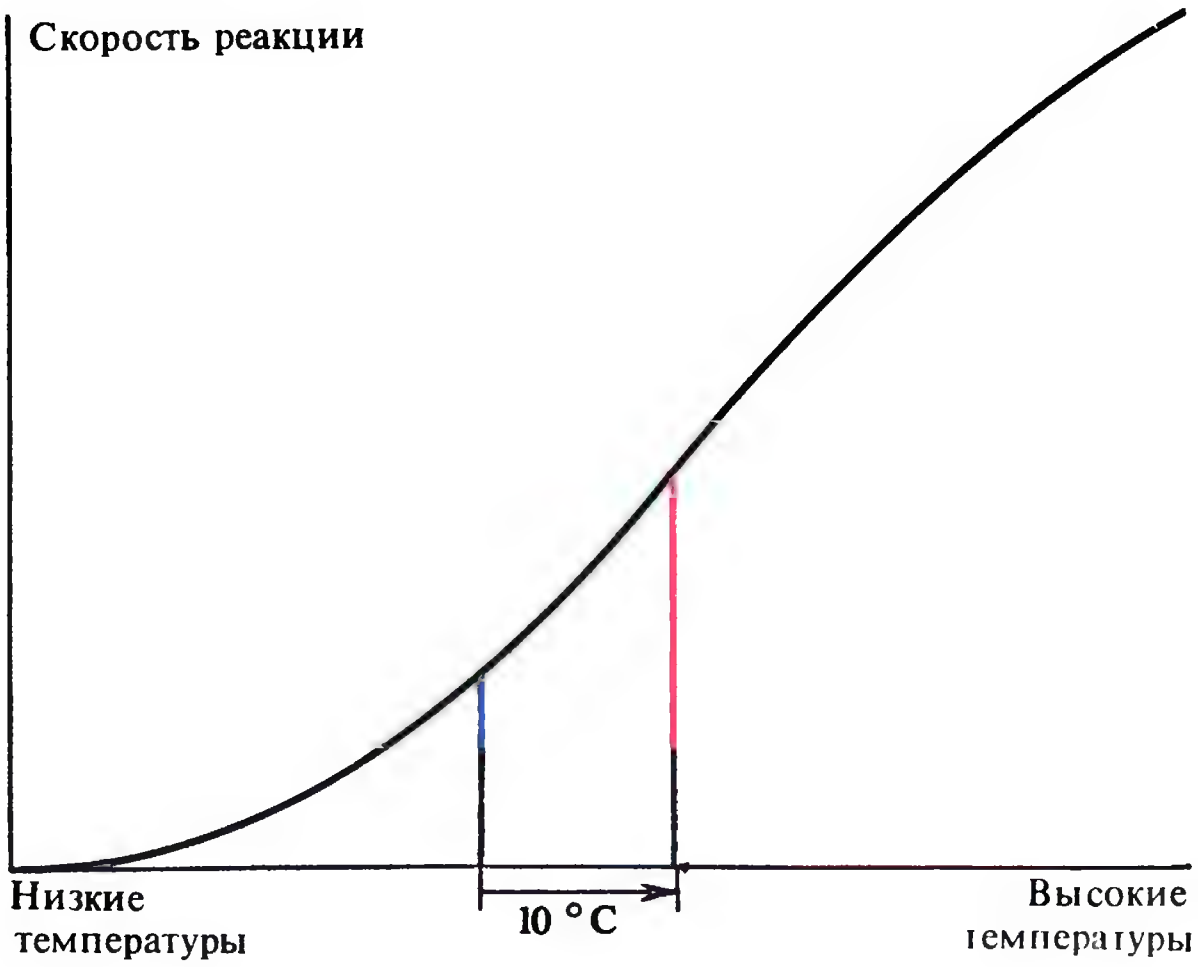


При низких температурах, когда доля возбужденных атомов незначительна, вероятность того, что молекула накопит энергию, достаточную для протекания реакции, очень мала. При высоких температурах вероятность накопления достаточного количества энергии велика и реакция может протекать.

лебания с достаточно большой амплитудой. В результате рассеяния избытка энергии такое «невыгодное» расположение атомов закрепляется; при этом скорость спонтанных изменений определяется долей атомов, длина связей которых значительно превысила нормальное значение.

Ход реакции окисления зависит от способности ионов совершать особенно интенсивные колебания относительно своих узлов (положений равновесия). Однако интенсивность колебаний прямо связана с энергией. Следовательно, особенно большие колебания означают, что на данном участке происходит интенсивное тепловое движение. Это в свою очередь предполагает наличие большой плотности энергии в рассматриваемой области. Деятельность демона по распределению энергии и выравниванию свойств в среднем должна также приводить (хотя и на короткое время) к подобным локальным скоплениям энергии. Скорость реакции зависит именно от вероятности возникновения подобных скоплений энергии. Хаос влияет на эту вероятность, тем самым управляя не только направлением протекания реакции, но и ее скоростью.

Энергия, которую частица должна накопить для того, чтобы вступить в реакцию, называется энергией активации. Возможность накопления этой энергии локально зависит от температуры. Проще всего убедиться в этом на примере простой модели Вселенной, приведенной на рисунке. Здесь вероятность того, что большое число возбужденных атомов окажется вблизи данного атома, зависит от относительного числа возбужденных атомов. Если это число велико, то накопление энергии произойдет быстрее, и атом кислорода, по-видимому, обретет возможность встретиться с ионом железа. Если температура низка и,



Температурная зависимость скорости реакции, описываемая распределением Больцмана. Для типичных энергий активации при температурах, близких к комнатной, скорость реакции возрастает вдвое при увеличении температуры на 10°C.

следовательно, доля возбужденных атомов мала, то, несмотря на все усилия демона, достаточное накопление энергии будет случаться очень редко. Тогда молекулы кислорода будут, как правило, упруго отражаться от поверхности металла, не испытывая никаких изменений.

Вероятность того, что энергия активации может накопиться при данной температуре, задается еще одним выражением; оно было также получено Больцманом и потому называется *вероятностью Больцмана*[1]. Это выражение предполагает, что с увеличением температуры скорость реакции быстро возрастает, и, как правило, это действительно так. Для типичных энергий активации повышение температуры всего на 10°C увеличивает скорость реакции вдвое. Например, фосфоресцирующие тропические бабочки в теплые ночи светятся сильнее, чем в холодные.

Хаос и порядок

В химии, как и в физике, все естественные изменения вызваны бесцельной «деятельностью» хаоса. Мы познакомились с двумя важнейшими достижениями Больцмана: он установил, каким образом хаос определяет направление изменений и как он устанавливает скорость этих изменений. Мы увидели и морковку, и поклажу. Мы убедились также в том, что именно непреднамеренная и бесцельная деятельность демона переводит мир в состояния, характеризующиеся все большей вероятностью. На этой основе можно объяснить не только простые физические изменения (скажем, охлаждение куска металла), но и сложные изменения, происходящие при превращениях вещества. Но вместе с тем мы

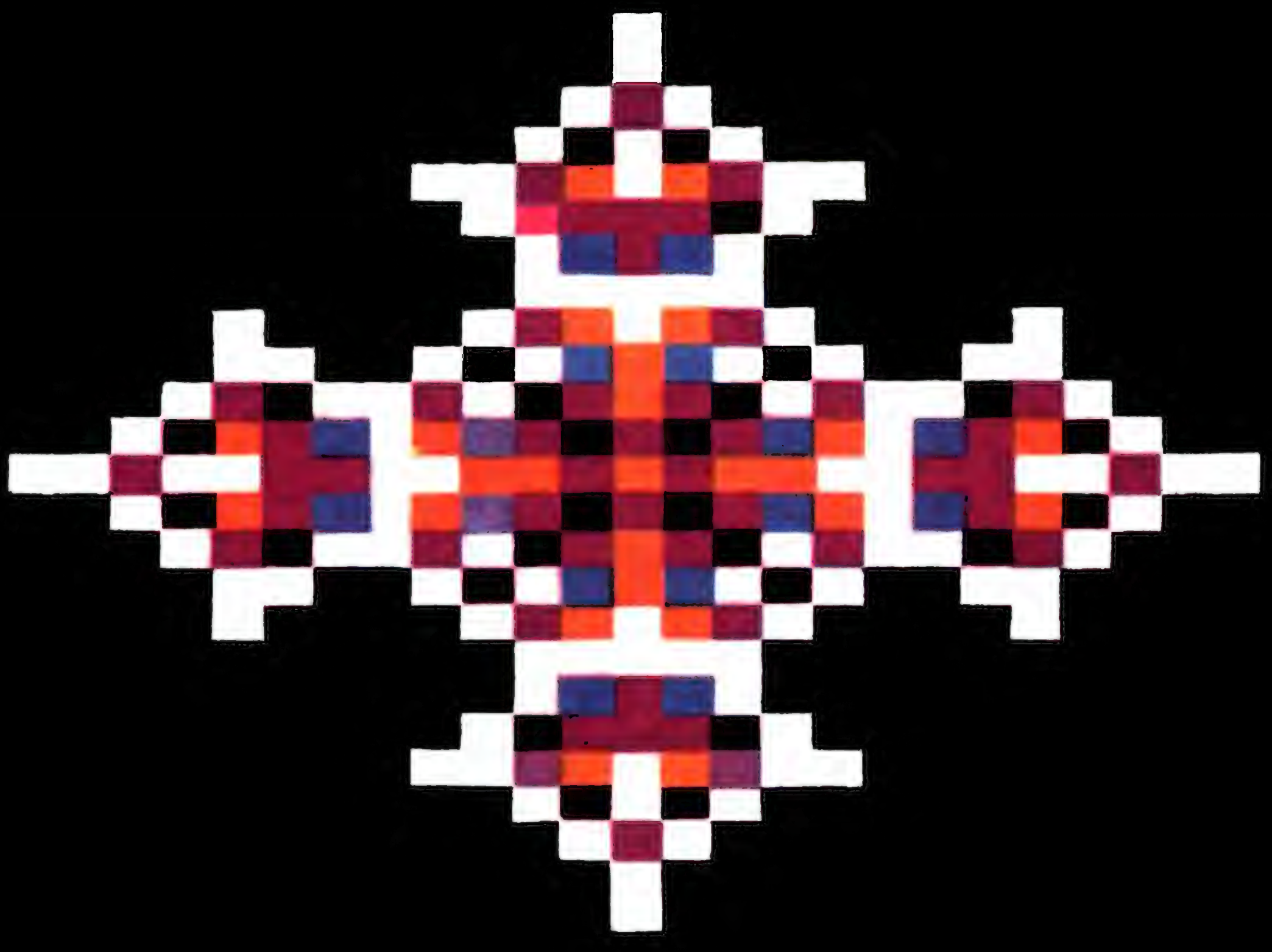
---

[1] Чаще это выражение называют *распределением Больцмана;* оно имеет такой вид:

$$\text{Вероятность} = \exp\left(-\frac{\text{Энергия активации}}{\text{Температура}}\right),$$

где exp — основание показательной функции. В общем виде это выражение было получено Больцманом. Позднее оно использовалось для расчета скоростей химических реакций шведским химиком Сванте Аррениусом, и поэтому его имя обычно добавляют к названию этого распределения. В своей докторской диссертации Аррениус развил идеи, касающиеся скоростей химических реакций; однако в то время они были встречены с недоверием и за свою работу Аррениус получил самое низкое ученое звание. Позднее за эти исследования Аррениус был удостоен Нобелевской премии.

обнаружили, что хаос может приводить к порядку. Если дело касается физических изменений, то под этим понимается совершение работы, в результате которой в свою очередь могут возникать сложные структуры, иногда огромного масштаба. При химических изменениях порядок также рождается из хаоса; в этом случае, однако, под порядком понимается такое расположение атомов, которое осуществляется на микроскопическом уровне. Но при любом масштабе порядок может возникать за счет хаоса; точнее говоря, он создается локально за счет возникновения неупорядоченности где-то в ином месте. Таковы причины и движущие силы происходящих в природе изменений.



СТЕПЕНИ ТЕМПЕРАТУРЫ

7

Направление естественных изменений и скорость, с которой они совершаются, — это по существу лишь формы, в которых реализуется *распределение* энергии. Направление естественного изменения связано со склонностью энергии к рассеянию; скорость этого изменения зависит от локальных скоплений атомов (и соответственно скопления энергии), приводящих к ослаблению связей между атомами. Случайные расположения атомов могут перейти в новые (возможно, даже упорядоченные) структуры, если при этом энергия высвобождается, оставляя прежде обладавшие ею атомы малоподвижными.

Рассуждения о двойственной роли хаоса порождают два вопроса. Первый: каким образом свойства реального мира зависят от температуры и, в частности, как они изменяются при резких переходах температуры от «самой горячей» до «самой холодной»? Второй: каким образом могут быть достигнуты эти предельные значения температуры, особенно «самая холодная»? В этом необходимо разобраться, поскольку наличие «самой холодной» температуры, по-видимому, противоречит второму началу термодинамики. В самом деле, как можно охладить объект *ниже* температуры окружающей его среды? Естественное изменение должно, казалось бы, происходить как раз в обратном направлении, и в этом смысле можно сказать, что охлаждение — это процесс, идущий вопреки законам природы.

Путешествие по шкале температуры мы начнем с предметов, окружающих нас в повседневной жизни. Отсюда мы будем двигаться как к более высоким, так и к более низким температурам, совершая каждый раз «скачок» на порядок величины. Точнее говоря, от обычных температур, при которых происходит пикник, мы перейдем к температурам в десять раз более высоким, а затем каждый раз будем повышать температуру десятикратно. Очевидно, тот же процесс можно осуществить и в обратном направлении, перемещаясь в область все более низких температур.

В другой книге этой серии подобное «путешествие» совершалось по степеням длины, тогда как в нашем случае — по шкале температур (в обоих случаях исходным пунктом служит сцена, изображенная на приведенном здесь рисунке). Между этими двумя «путешествиями» существует и более глубокая связь. Дело в том, что путешествие по степеням длины можно рассматривать как реальное путешествие во времени наблюдателя, находящегося в космическом корабле: приближаясь к Земле, он будет последовательно наблюдать картины, соответствующие различным степеням пространственного масштаба. Здесь же мы предпримем путешествие по шкале температур, а не времени; однако, как мы уже успели заметить, между этими двумя понятиями существуют некие весьма неожиданные связи. Будем, например, откладывать время и температуру на двух взаимно перпендикулярных осях. Тогда поведение вещества при изменении времени и температуры можно изобразить движением точки на соответствующей плоскости. Более того, если воспользоваться понятием *комплексного числа* (имеющего вид $a + ib$, где a, b — обычные вещественные числа, $i = \sqrt{-1}$ — мнимая единица), то *температуру можно рассматривать как мнимое время.* Это означает, что некоторые уравнения обычной механики (динамики) переходят в термодинамические выражения, если заменить время, выражаемое *вещественными* числами b (например, 5 или 320), чисто мнимыми числами вида ib (соответственно, $5i$ или $320i$). Поэтому наше путешествие по высоким и низким температурам, начинающееся на пикнике, можно также рассматривать как еще одно путешествие во времени, но вдоль его *мнимой* оси. Подобно тому как в первом из этих путешествий изучается мир последовательных десятикратных увеличений промежутков времени, здесь будет рассматриваться мир десяти-

Фрагмент картины пикника. При температуре около 300 К происходят многочисленные и разнообразные химические реакции, обеспечивающие все богатство форм окружающего мира. (Из книги: Morrison Ph., Morrison Ph. Powers of Ten. — Scientific American Books, 1982.)

кратных приращений мнимого времени. В совокупности оба путешествия дадут нам полную картину на комплексной плоскости времени, и мы сможем охватить, таким образом, как динамику, так и термодинамику. В этом смысле можно сказать, что все мы живем в комплексной плоскости времени.

Жизнь при обычных температурах

При обычных летних температурах (порядка 20°С), при которых может состояться пикник, химические реакции, необходимые для осуществления изображенных на рисунке процессов, могут протекать с умеренной скоростью. Для биохимических реакций, происходящих в организме отдыхающего человека, требуются несколько более высокие температуры (порядка 37°С); однако обе эти температуры, конечно, практически совпадают. Это станет еще более заметным, если выразить их в абсолютной шкале температур (шкале Кельвина), которая, как мы уже знаем, играет основополагающую роль в термодинамике. В абсолютной шкале температуры 20°С и 37°С соответственно равны 293 К и 310 К; с точностью до нескольких процентов их можно округлить до 300 К. По этой причине мы будем рассматривать температуры по шкале Кельвина, считая «нормальную температуру» равной 300 К.

События, происходящие на пикнике, определяются химическими реакциями; это относится как к физико-химическим процессам пищеварения, так и к более тонким процессам, определяющим состояние мозга и эмоции отдыхающего человека (например, удовольствие, испытываемое от пикника). Чтобы могла происходить та или иная реакция, в пределах

По ряду формальных причин температуру можно рассматривать как «мнимое время»; поэтому все явления можно представлять как точки на плоскости комплексного времени.

При низких температурах (но не слишком далеких от 300 К) большинство химических реакций прекращается, поскольку атомы «заморожены» вблизи своих «соседей» и не могут накапливать энергию, достаточную для перехода к другим атомам и взаимодействия с ними. (Фото Уильяма Гэрнетта.)

молекулы должна собраться энергия, достаточная для перестройки структуры атомов. Чем выше температура, тем больше вероятность того, что случайные скопления энергии окажутся достаточными для того, чтобы атомы соответствующих молекул могли перейти в новые расположения. Если температура слишком понижается, то все жизненные процессы могут прекратиться, поскольку при этом атомы в буквальном смысле будут «заморожены» в уже существующих конфигурациях[1]. В этом случае атомы не смогут даже пытаться перейти в новую конфигурацию подобно тому, как вода не может течь, если охладить ее ниже точки замерзания. Именно из такого «холодного мира» мы и начнем наше путешествие.

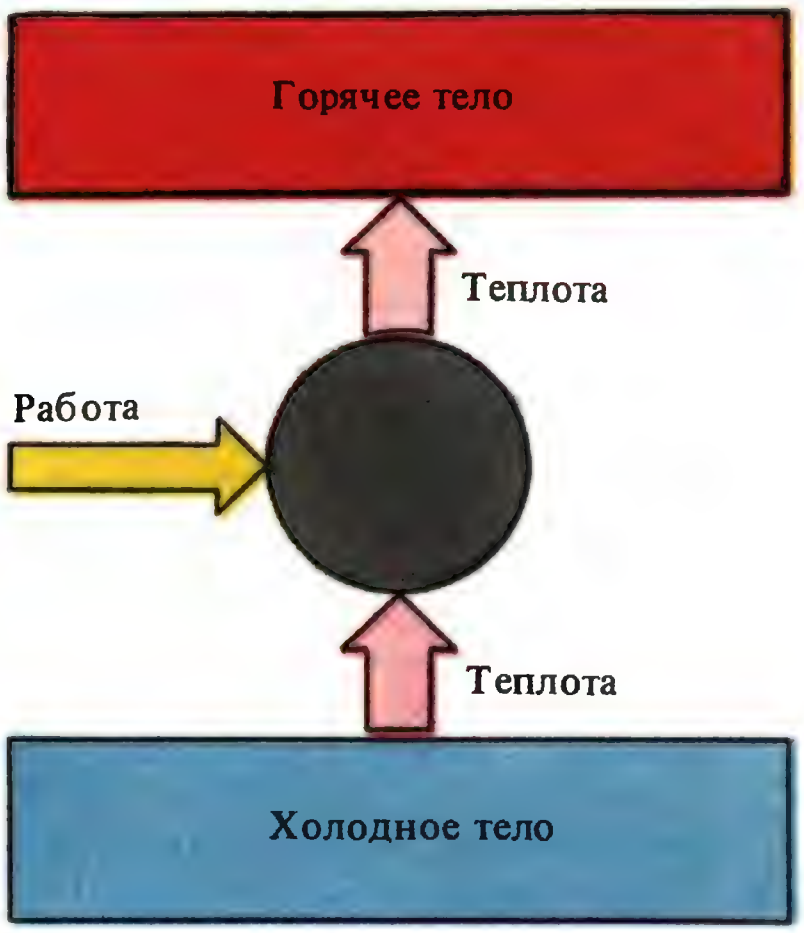
Получение холода

Каким образом можно добиться охлаждения? Как это сделать, если мы хотим, например, охладить все, что изображено на картине пикника, до одной десятой нормальной температуры? Иными словами, как охладить эту систему до 30 К (или —243°С), если само охлаждение, по-видимому, противоречит естественному ходу событий в природе?

Прежде всего заметим, что охлаждение отнюдь *не* противоречит законам природы, выраженным, в частности, вторым началом термодинамики. Последний лишь запрещает (или, говоря более точно, объявляет в высшей степени маловероятным) *спонтанный* (самопроизвольный) переход теплоты от холодного объекта к горячему, если он не сопровождается никакими другими изменениями где-либо во Вселенной. При этом второе начало термодинамики не запрещает переход теплоты в направлении, противоположном перепаду (градиенту) температуры, т. е. от холодного объекта к горячему (например, от

---

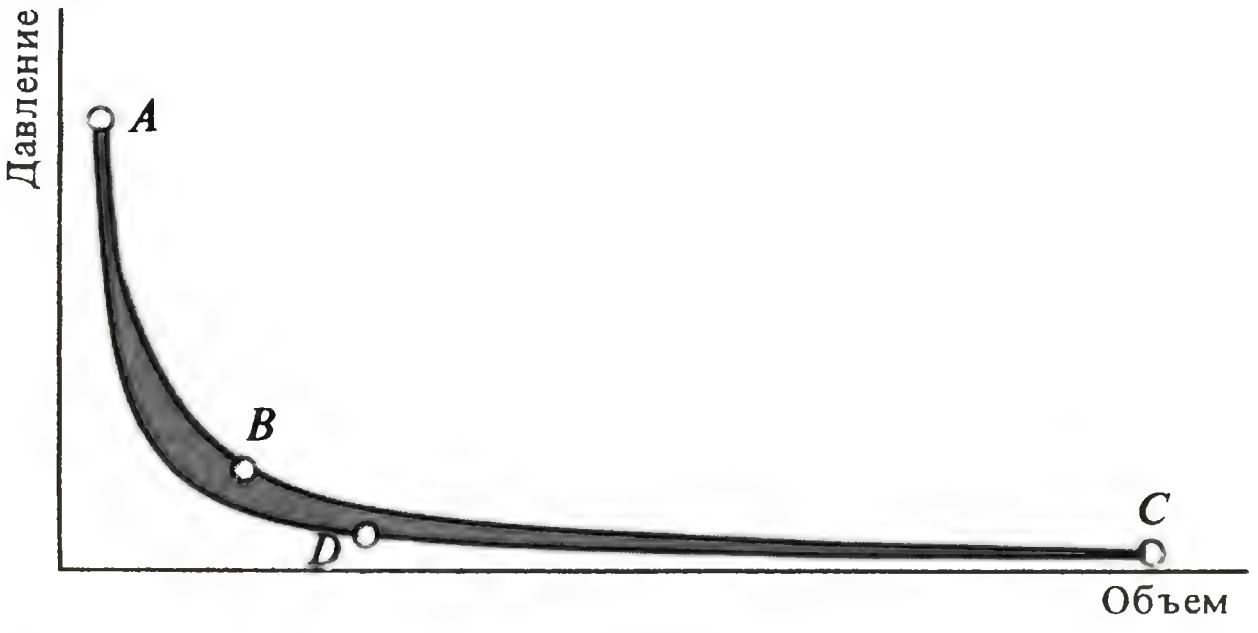
[1] Следует, правда, иметь в виду возможность чисто квантового эффекта туннелирования даже при очень низкой температуре. — *Прим. перев.*



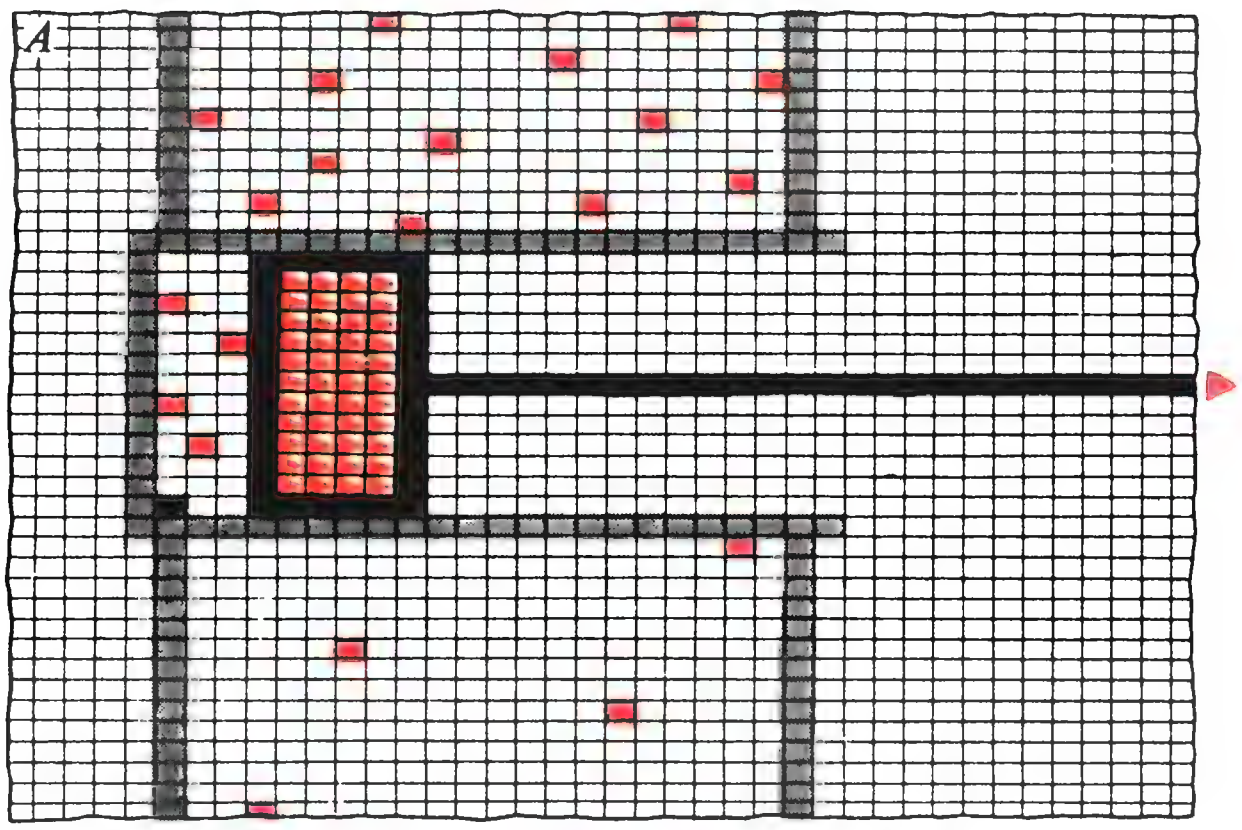
Холодильник — это тепловой двигатель, в котором рабочий цикл осуществляется в обратном порядке. При условии совершения работы *над* двигателем возможен перенос теплоты от холодного «источника» к горячему «стоку» (т. е. в направлении, обратном естественному).

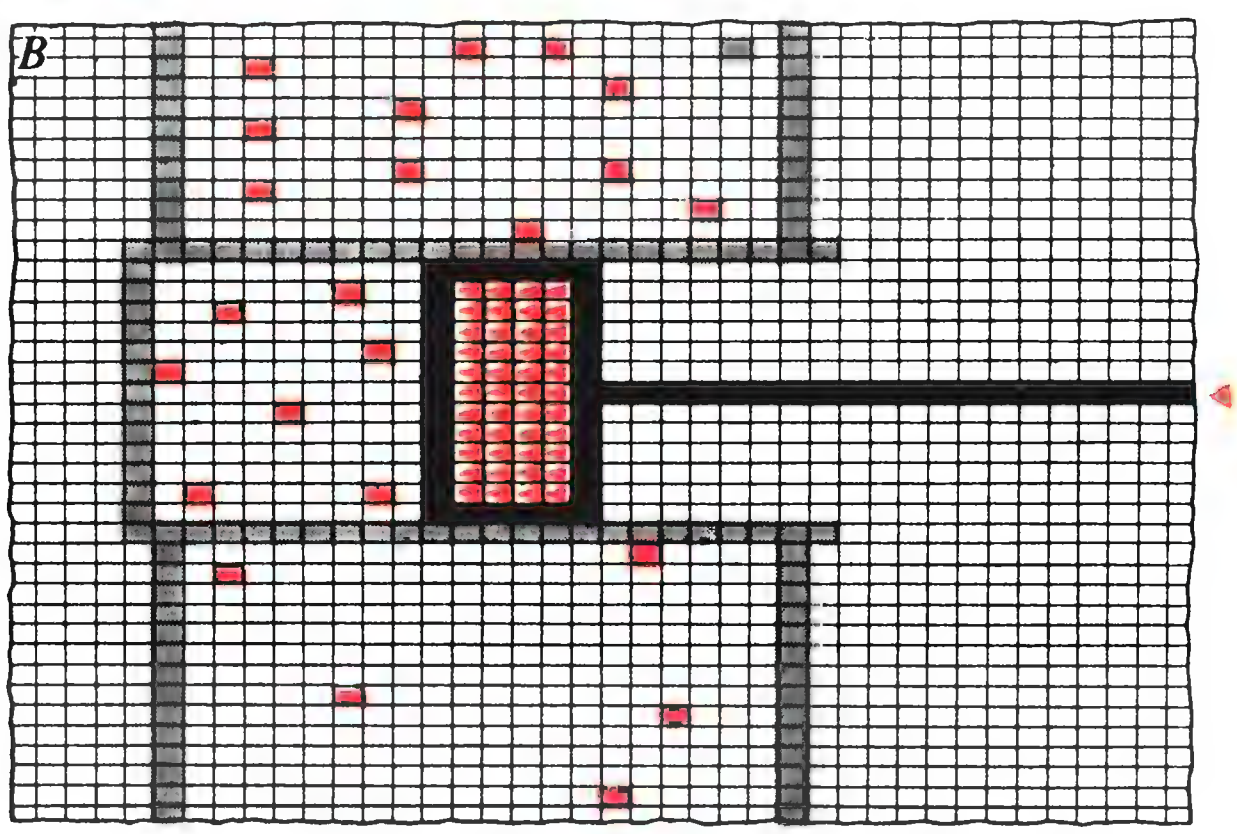
содержимого внутренней камеры бытового холодильника к воздуху в комнате), если такой переход сопровождается другими соответствующими изменениями. Существует еще одна аналогия, которую мы разовьем в гл. 8. Подобно тому как охлаждение не может происходить спонтанно, не могут спонтанно возникать и упорядоченные формы существования материи, характерные для живых организмов. Однако возникновение жизни все же не противоречит второму началу термодинамики, если при этом где-либо еще происходит компенсирующее изменение. Чтобы жить, мы должны питаться, а значит, разрушать упорядоченные формы энергии высокого качества, запасенные, например, в бутерброде. Аналогично для охлаждения какого-либо предмета в одной точке Вселенной нам придется понизить качество энергии где-то в ином месте (например, сжечь кусок угля, расщепить ядро или заставить воду изливаться сверху вниз через систему труб и турбин плотины). Такое снижение качества природной энергии можно считать непосредственной причиной локального уменьшения хаоса, и подобно тому, как путем совершения работы можно воздвигнуть прекрасное здание, можно добиться и охлаждения объекта.

Разобраться в том, можно ли пойти наперекор природе (разумеется, локально, а не глобально), проще всего на примере одного из типов двигателей, уже рассмотренных нами ранее. Однако на этот раз мы заставим двигатель проходить свой рабочий цикл в обратном направлении, присоединив его для этого к несколько более мощному двигателю, как это изображено на рисунке. Как мы видели в гл. 5, при переходе теплоты от горячего тела к холодному может совершаться работа; сейчас мы обнаружим, что, используя совершаемую работу, можно заставить энергию в форме теплоты совершать переход в обратном направлении. Для простоты рассмотрим этот переход на примере цикла Карно, однако на практике в двигателях (в частности, используемых в холодильниках) применяются и другие циклы.



Индикаторная диаграмма для двигателя Карно, работающего в режиме холодильника, полностью совпадает с диаграммой на с. 29, с той лишь разницей, что цикл проходит в направлении *против* часовой стрелки.



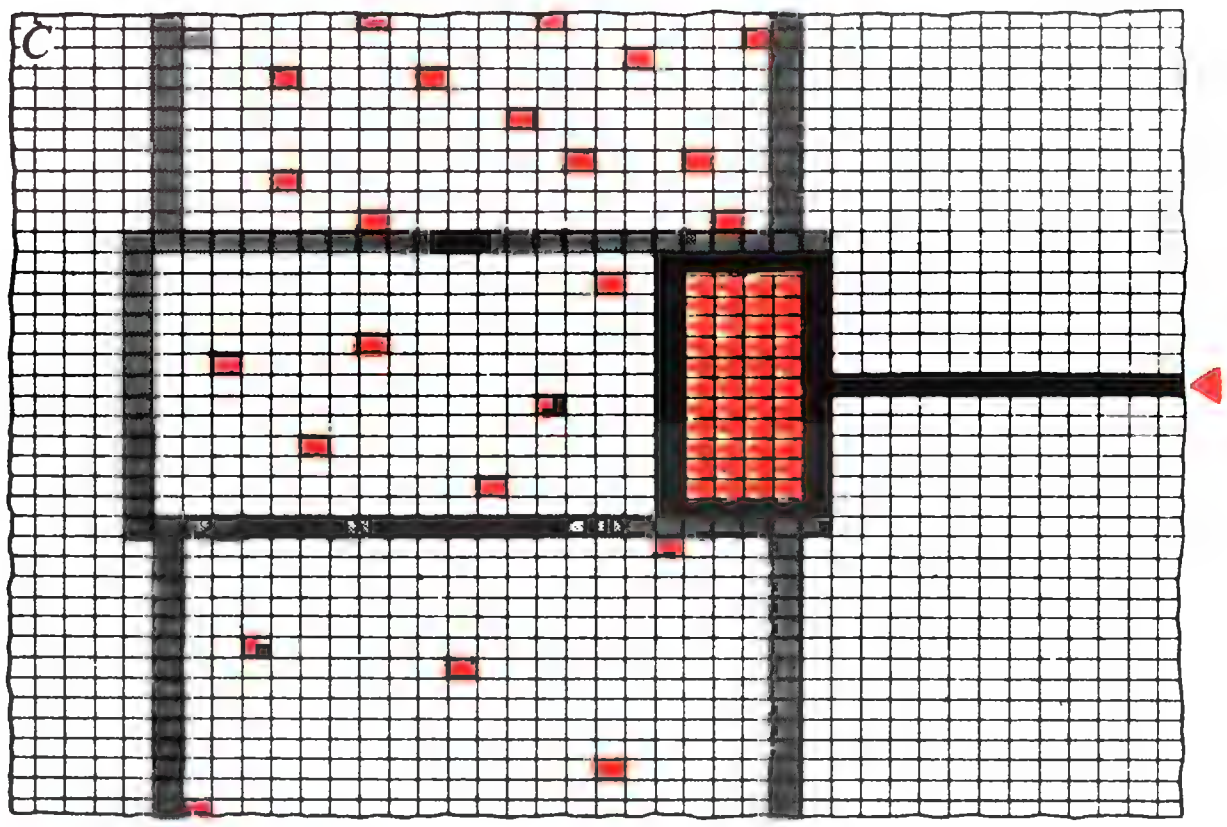


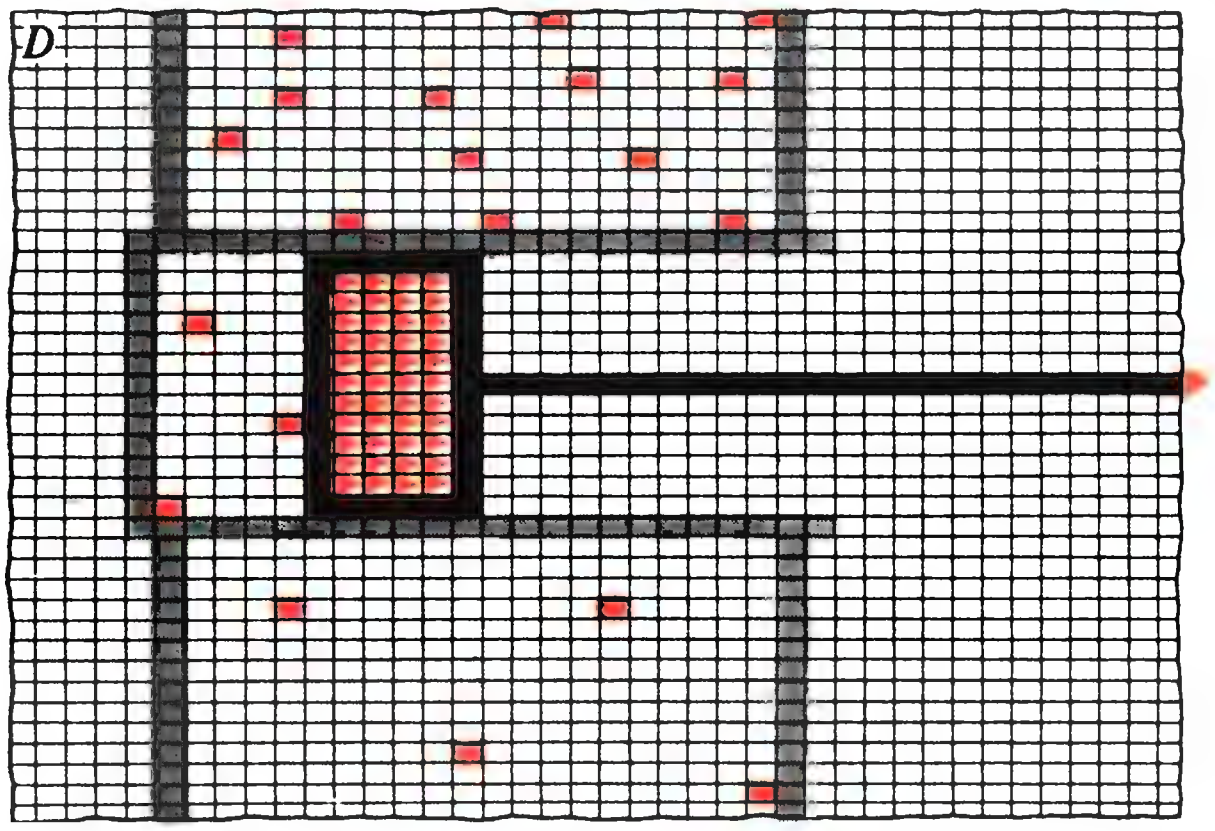
Охлаждение по циклу Карно на модели вселенной Марк II. На стадии $D \rightarrow C$ возбужденные атомы выталкивают поршень; однако доля возбужденных атомов остается неизменной, поскольку система пополняется энергией за счет теплоты, поступающей от охлаждаемого тела. Стадия $C \rightarrow B$ представляет собой адиабатическое сжатие, при котором атомы переходят в возбужденное состояние под действием входящего в цилиндр поршня. Стадия $B \rightarrow A$ — это изотермическое сжатие, в ходе которого атомы продолжают возбуждаться, частично отдавая свою энергию горячему окружению. Именно на этом этапе по существу и происходит переход энергии, отобранной у охлаждаемого тела, к горячему окружению (для осуществления этого перехода как раз и требуется совершить работу). Цикл завершается стадией адиабатического расширения $A \rightarrow D$, на которой температура газа понижается до температуры охлаждаемого тела.

Точка *D* на индикаторной диаграмме служит теперь исходной точкой цикла. Поршень выталкивается газом, заключенным внутри цилиндра, и совершает работу над окружающим пространством. При этом температура газа понижается, поскольку энергия, запасенная движущимися частицами газа, переходит в работу. Но поскольку на этой стадии процесса стенки цилиндра проводят теплоту, процесс является изотермическим; необходимая энергия, поступающая внутрь цилиндра, отбирается от охлаждаемого объекта; в итоге система приходит в точку *C*.

В точке *C* вал кривошипно-шатунного механизма повернут уже достаточно для того, чтобы поршень начал сжимать газ. Этот процесс происходит при отсутствии теплового контакта с холодильником (который и является здесь объектом дальнейшего охлаждения), так что температура газа повышается; то же происходит и с давлением газа.

В точке *B* устанавливается тепловой контакт с нагревателем, который служит теперь резервуаром для *стока* теплоты; именно здесь происходит «сброс» энергии, которую холодильная машина отбирает от охлаждаемого объекта. Именно для такого сброса и предназначены змеевики, расположенные на задней стенке домашнего холодильника: с их помощью устанавливается тепловой контакт с окружающим воздухом комнаты, который служит горячим тепловым резервуаром для сброса теплоты. Тем временем вал поршня продолжает вращаться, поскольку он приводится в действие другим двигателем. При этом поршень вдвигается в цилиндр — происходит изотермическое сжатие газа: газ не становится более горячим, так как энергия его частиц, уходя через стенки цилиндра, передается горячему резервуару. Именно по этой причине происходит нагревание трубок змеевика. Поскольку температура

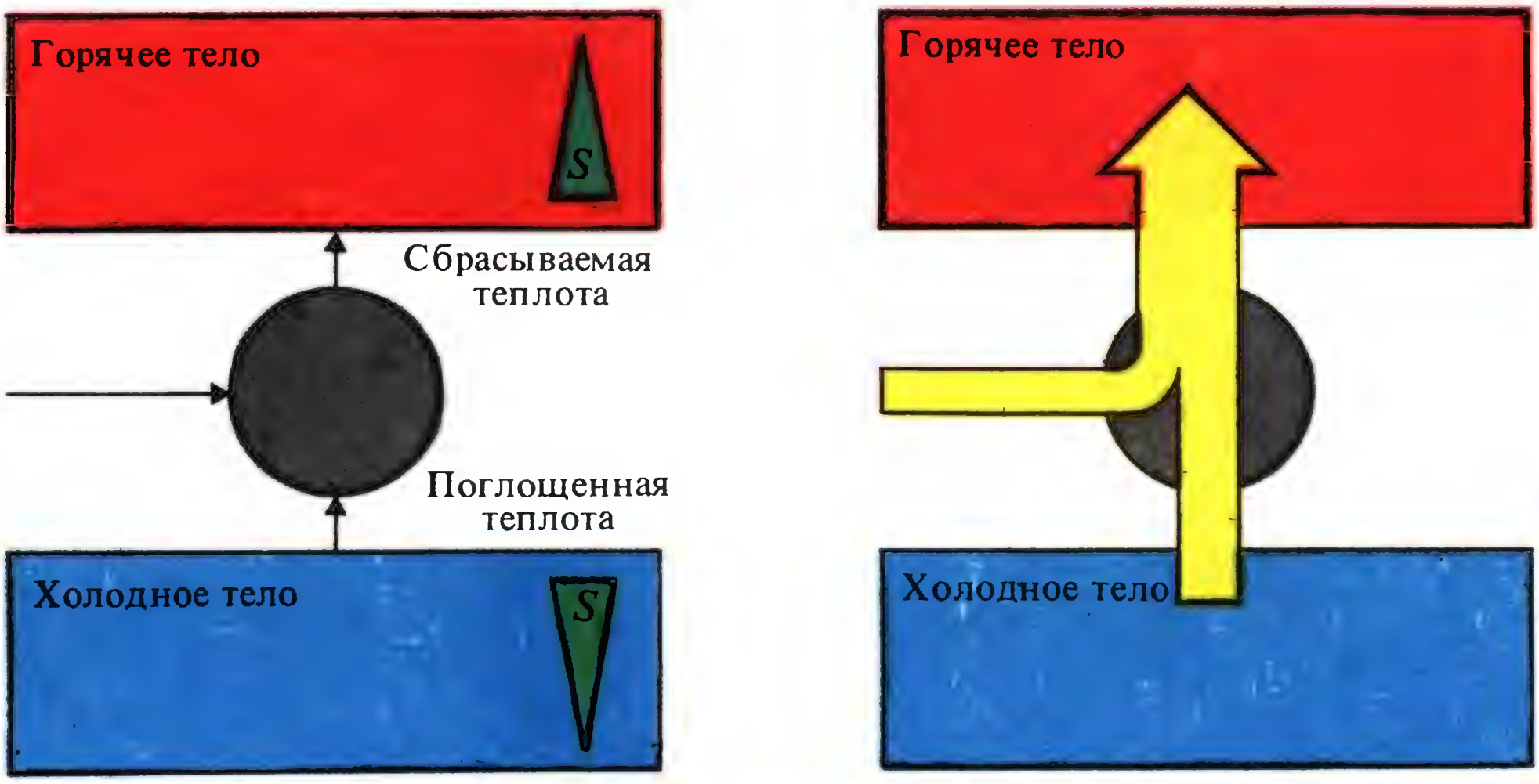




газа в цилиндре на стадии расширения *выше*, чем на стадии сжатия, на сжатие газа следует затратить *больше* работы, чем ее было произведено на стадии расширения.

В результате изотермического сжатия, требующего затрат работы от внешнего двигателя, газ переходит в состояние, соответствующее точке *A*. Затем тепловой контакт прекращается, и дальнейшее вращение вала приводит к заключительной стадии цикла — стадии адиабатического расширения. На этой стадии перехода от точки *A* к точке *D* газ выталкивает поршень из цилиндра, совершая при этом работу над окружающей средой. В ходе этого процесса газ охлаждается, поскольку его частицы растрачивают свою кинетическую энергию при соударениях с поверхностью удаляющегося поршня. Температура газа в цилиндре понижается до температуры охлаждаемого объекта, и устройство возвращается в первоначальное состояние, готовое к повторному прохождению цикла под действием внешнего двигателя. Подчеркнем, что цикл должен проходить именно *принудительно*, поскольку работа, необходимая для сжатия газа при высокой температуре (энергия этого газа почти в буквальном смысле слова «просачивается» сквозь стенки цилиндра в горячий резервуар), превышает работу, совершаемую самим газом на стадии изотермического расширения. В результате описанного цикла нам удалось перенести энергию от холодного объекта к горячему, однако для этого пришлось совершить работу.

Чтобы охладить какой-либо объект, т. е. локально пойти «против природы», необходимо не только иметь средства для *совершения* работы (например, мотор), но и позаботиться об их соединении с двигателем, над которым эта работа может быть *совершена* (например, мотор может приводить в действие компрессор). В этом состоит более глубокая причина



В процессе охлаждения энтропия охлаждаемого тела уменьшается, а горячего окружения повышается. Суммарный прирост энтропии возможен в том случае, если к потоку энергии в форме теплоты добавляется определенное количество работы (этот процесс изображен в правой части рисунка). Несмотря на то что эта энергия накапливается в горячем окружении при более высокой температуре, положительное изменение энтропии достаточно для ее суммарного прироста.

того, что бытовые холодильники лишь сравнительно недавно вошли в нашу жизнь: нагревание происходит естественно, а условия для охлаждения необходимо создавать специально.

Однако *какую* работу необходимо затратить, чтобы отобрать у объекта определенное количество энергии в форме теплоты и затем поддерживать этот объект в холодном состоянии? Это очень важный вопрос, и ответ на него предопределяет, насколько трудным будет наше путешествие по степеням температуры. Второе начало термодинамики позволяет получить точный количественный ответ на этот вопрос. Для этого надо рассуждать следующим образом.

В ходе любого естественного процесса во Вселенной неизбежно порождается энтропия (хотя, возможно, и в очень малом количестве). Однако, когда теплота отбирается от охлаждаемого объекта, происходит *уменьшение* его энтропии. Величина этого уменьшения определяется выражением, введенным еще в гл. 2, а именно:

$$\text{Изменение энтропии} = \frac{\text{Отобранная теплота}}{\text{Температура}},$$

где под *температурой* понимается температура холодного объекта (температура$_{\text{хол}}$). Энтропия охлаждаемого объекта понизилась, поскольку уменьшилась интенсивность теплового движения в нем. Теперь для того, чтобы суммарная энтропия все-таки повысилась, некоторое количество энтропии должно возникнуть где-то в другом месте. В этом и состоит термодинамическая причина того, что теплота «сбрасывается» в горячий резервуар (в нашем примере — воздух в комнате), поскольку подвод теплоты соответствует производству энтропии. При этом положительный вклад в суммарную энтропию определяется соотношением

$$\text{Изменение энтропии} = \frac{\text{Сброшенная теплота}}{\text{Температура}},$$

где в данном случае под температурой понимается температура горячего резервуара для сброса теплоты (температура$_{гор}$).

Теперь мы подошли к решающему моменту рассуждения. Поскольку температура$_{гор}$, конечно, превышает температуру$_{хол}$, вновь произведенная энтропия превышает прежнюю (уничтоженную) только в том случае, если сброшенная теплота превышает отобранную. Сбросить в горячий резервуар больше теплоты, чем ее было отобрано у объекта, можно лишь в том случае, если нам удалось бы что-то добавить к потоку энергии в процессе ее перехода от холодного объекта к горячему. Этого можно добиться посредством совершения работы; именно поэтому, чтобы добиться охлаждения, нам приходится совершать работу. *Минимальная* работа, которую требуется совершить в ходе этого процесса, должна увеличить поток энергии так, чтобы произвести несколько больше энтропии, чем ее было уничтожено. Соответствующие значения приращений энтропии равны друг другу, когда

$$\frac{\text{Отобранная теплота}}{\text{Температура}_{хол}} = \frac{\text{Сброшенная теплота}}{\text{Температура}_{гор}}.$$

Согласно предшествующим рассуждениям,

$$\text{Сброшенная теплота} = \text{Отобранная теплота} + \text{Совершенная работа},$$

т. е. сброшенная теплота равна сумме теплоты, отобранной у холодного объекта, и энергии, сообщенной системе в виде работы. Из двух написанных выше соотношений нетрудно получить выражение для минимальной работы, необходимой для того, чтобы отобрать у объекта данное количество энергии в форме теплоты; оно таково:

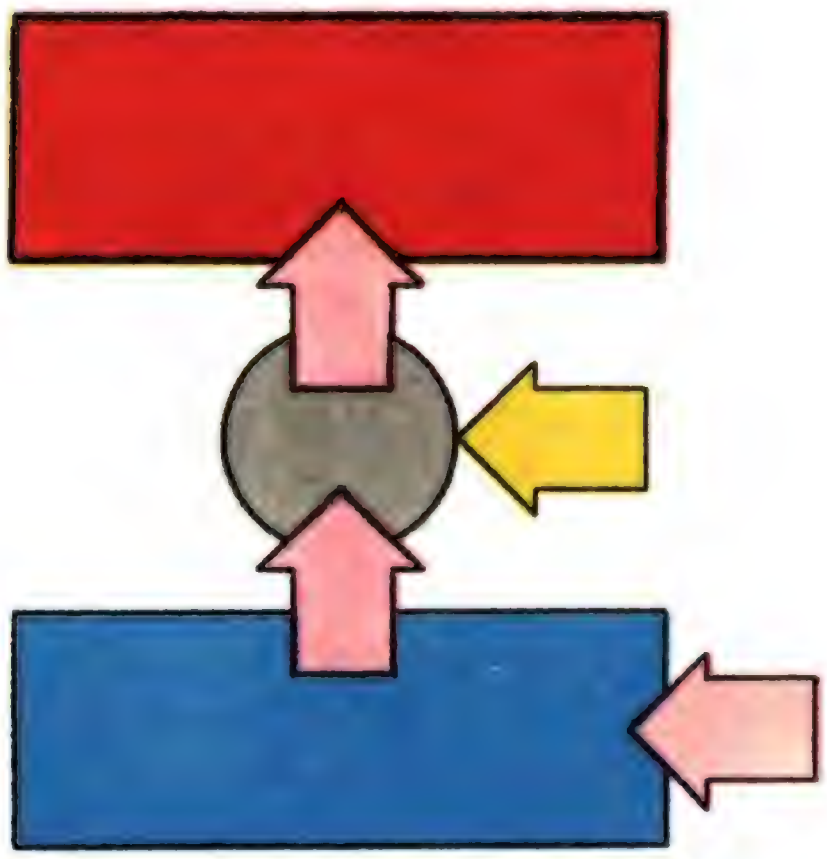
$$\text{Минимальная работа} = \text{Отобранная теплота} \times \frac{\text{Разность температур}}{\text{Температура}_{хол}}. \qquad (7.1)$$

Здесь под разностью температур понимается разность (температура$_{гор}$ — температура$_{хол}$). Как и всегда в термодинамике, определение «минимальный» означает, что мы отвлекаемся от всех прочих источников приращения энтропии, связанных со всякого рода потерями на утечку энергии, трение или дефекты конструкции. Учет всех этих факторов приведет лишь к усилению требований к системе; выражение (7.1) определяет *абсолютный* минимум требуемой работы в мире идеальных материалов и идеальных (притом квазистатических) процессов. В реальном мире для отбора у объекта того же самого количества энергии потребуется несколько большая работа. В дальнейшем будем называть отношение разности температур к температуре холодильника *множителем Карно*.

Итак, мы вычислили работу, необходимую для *охлаждения* объекта; подсчитаем теперь мощность, требующуюся для *поддержания* его в этом состоянии. Дело в том, что охлажденный объект не может быть полностью изолирован, т. е. всегда происходит приток теплоты к нему от более горячего окружающего пространства. *Скорость*, с которой энергия в форме теплоты сообщается охлажденному объекту, пропорциональна разности температур между объектом и окружающей средой; коэффициент пропорциональности зависит от качества теплоизоляции и размеров объекта. Скорость, с которой необходимо совершать работу по поддержанию охлажденного состояния, должна быть достаточна для компенсации этого притока теплоты и, следовательно, пропорциональна множителю Карно. Таким образом, минимальная скорость совершения внешней работы, или минимальная затрачиваемая нами мощность, равна

$$\text{Мощность} \sim \frac{(\text{Разность температур})^2}{\text{Температура}_{хол}}. \qquad (7.2)$$

Это выражение может дать ответ на вопрос о величине мощности, необходимой для поддержания температуры охлаждаемого объекта близкой к абсолютному нулю. В формуле (7.2) температура охлаждаемого тела (температура$_{хол}$) стоит в знаменателе, и с ее приближением к нулю требуемая минимальная мощность неограниченно возрастает. Выход-

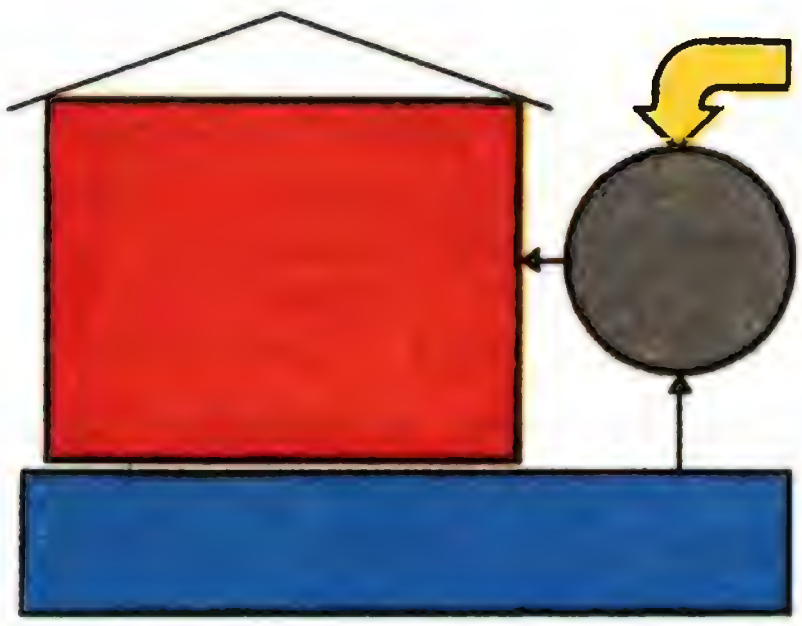


Трудность поддержания низких температур связана с утечкой теплоты из окружающего пространства к охлаждаемому телу. Этот приток теплоты должен устраняться холодильником, причем если теплота втекает с определенной скоростью, то и работа по ее отводу должна совершаться достаточно быстро (точное соотношение дается множителем Карно).

ная мощность всех энергетических установок мира не в состоянии поддержать температуру какого-либо объекта равной абсолютному нулю. Более того, даже работа по охлаждению объекта до такой температуры бесконечно велика, поскольку с приближением температуры холодного объекта к нулю множитель Карно стремится к бесконечности. (Это другая сторона сделанного ранее вывода о том, что двигатель Карно должен был бы обладать бесконечно большими габаритами, если бы один из его тепловых резервуаров работал при абсолютном нуле температур; см. программу *Цикл Карно* в приложении 3.)

Поначалу несколько более обнадеживающим выглядит следствие из выражения (7.2), касающееся работы, требуемой для охлаждения обычного объекта при обычных условиях. Допустим, что для приготовления льда нам необходимо отобрать 1000 Дж теплоты от стоящего в домашнем холодильнике поддона с водой; предположим, что температура воды уже опустилась до точки замерзания (равной 0°C или 273 K). Пусть температура воздуха в комнате, где стоит холодильник, 20°C, или 293 K; тогда разность температур равна 20 K, и работа, нужная для охлаждения, составляет всего лишь около $20/273 \approx 0{,}073$ от количества энергии, которую мы хотим отобрать у воды. Следовательно, чтобы отобрать 1000 Дж энергии, необходимо совершить всего лишь 73 Дж работы. В процессе работы холодильника, совершаемой за счет электроэнергии, в комнату «сбрасывается» в общей сложности 1073 Дж энергии (напомним, что 1000 Дж отбираются у воды, которую мы собираемся заморозить).

Этот результат вселяет определенный оптимизм и приводит к следующим соображениям. «Вложив» довольно скромную энергию (несколько десятков джоулей), мы получаем солидное количество теплоты (точнее, вложив 73 Дж, получаем 1073 Дж); при этом очень мало энергии запасается в объеме воды, находящейся внутри холодильника. Распространим теперь эти рассуждения на более масштабные явления. Рассмотрим окружающий нас внешний мир: двор за окном, реку или озеро. Используя это окружение в качестве источника

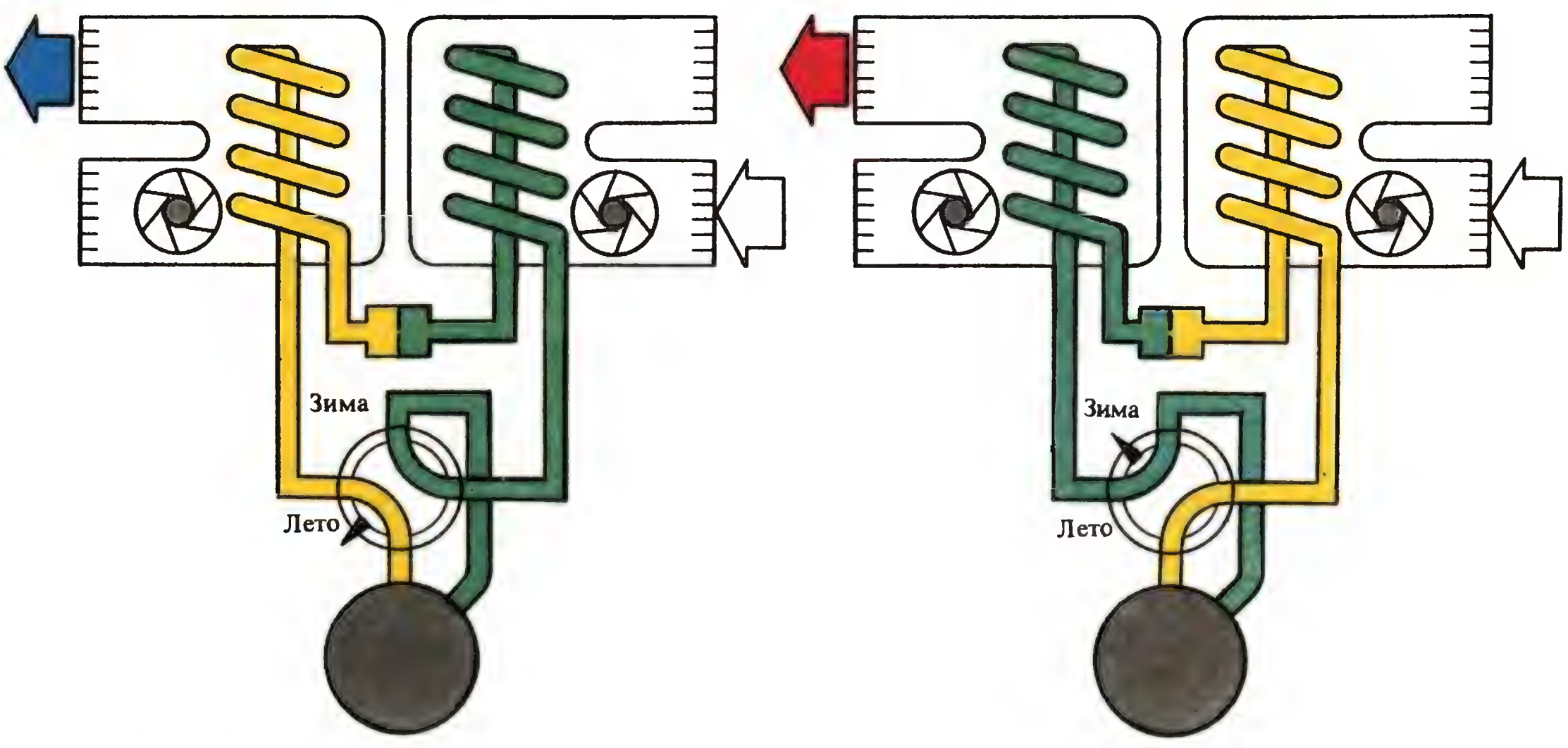


Тепловой насос — это холодильное устройство, основная роль которого состоит в выделении теплоты через заднюю стенку. Работа (желтая стрелка) проводится в насосе, чтобы обеспечить перекачку теплоты от холодного окружающего пространства в теплую квартиру. Тепловой насос как бы «фокусирует» энергию.

теплоты, мы можем, затрачивая всего лишь 73 Дж энергии, практически постоянно получать значительное количество (1073 Дж) теплоты, излучаемое змеевиком нашего холодильника. На этом основан принцип действия *теплового насоса*, представляющего собой не что иное, как большой холодильник, при работе которого нас интересует прежде всего то, что излучается его змеевиком, а не то, что́ именно охлаждается (в нашем случае это просто пространство за стенами дома).

Если отвлечься от первоначальных расходов по установке, то тепловой насос представляется весьма привлекательным средством для обогрева жилищ. По существу он является *усилителем* энергии, так как, подавая на вход немного энергии в виде работы, мы получаем на выходе много энергии в форме теплоты. В рассмотренном выше примере, где теплота отбиралась от холодного (при 0°С) объекта и отдавалась при довольно скромных температурах (20°С) воздуху внутри квартиры, отношение количества теплоты на выходе к затраченной работе составляет 1073/73 = 14,7, т. е. коэффициент преобразования равен 1470%! Существуют и другие соображения в пользу применения тепловых насосов. Как с экологической, так и с экономической точки зрения бессмысленно использовать энергию, запасенную в горючих ископаемых, исключительно с целью получения теплоты — самого примитивного из возможных способов использования (степень использования теплоты определяется температурой, при которой происходит ее рассеяние). Гораздо выгоднее расходовать минимальное количество этой высококонцентрированной и высококачественной энергии для сбора и концентрации низкокачественной, «подержанной» энергии, окружающей нас со всех сторон, и именно за счет последней обогревать наше жилище. Это было бы экономное, истинно хозяйское отношение к использованию энергии!

Но, как обычно бывает, и у экологического аспекта есть оборотная сторона. В настоя-



Тепловой насос можно использовать летом в качестве кондиционера, а зимой — в качестве нагревателя (на рисунке соответственно слева и справа). В обоих случаях внешнее окружающее пространство (воздух за окном) находится справа от установки, а внутренняя часть квартиры — слева от нее. Зеленым цветом обозначен газ высокого давления, желтым — газ низкого давления; охлаждение происходит в результате расширения газа при прохождении через сопло. В «летнем» варианте (на рисунке — слева) поток рабочего вещества нагревает внешнее окружение (горячий резервуар) и охлаждает внутреннюю часть квартиры (холодный резервуар), в «зимнем» варианте процесс происходит в обратном направлении. (Упрощенный вариант рисунка из книги: Zemansky M. W. Heat and Thermodynamics. — McGraw-Hill, 1968.)

щее время в условиях широкого использования горючих ископаемых в качестве топлива мы по существу проживаем наследство, доставшееся нам от прошлых эпох. Вся энергия, для какой бы цели мы ее ни использовали, возникла в результате многовекового накопления, и, извлекая ее из той или иной локальной области, мы наносим лишь косвенный ущерб природе. Однако если бы применение тепловых насосов получило широкое распространение, нам пришлось бы использовать сегодняшнюю энергию, в частности энергию, полученную в данный день от Солнца, хотя она, возможно, необходима также для поддержания других жизненных процессов. В течение продолжительных периодов в году мы стали бы охлаждать почву, понижая тем самым ее среднюю температуру. В действительности пока никто в точности не знает, не вызовет ли подобный крупномасштабный «сбор» теплоты от окружающей нас сегодня природы каких-либо нежелательных и продолжительных экологических последствий (например, может задержаться созревание семян или размножение дождевых червей).

Если оставить в стороне подобные сомнения, то тепловые насосы обладают еще одним важным преимуществом. Оказывается, что одно и то же устройство может служить в качестве обогревателя зимой и в качестве кондиционера — летом (для этого необходимо лишь проходить цикл в обратном направлении). Простым поворотом одного клапана на устройстве, изображенном на рисунке (см. с. 137), можно обратить направление потока рабочего газа или жидкости, так чтобы внутренняя часть жилища стала нагревателем, а внешняя — холодильником.

Домашние холодильники работают при температуре, близкой к комнатной. Если сравнить температуры льда (273 K в точке его плавления) и типичную комнатную температуру (298 K), то легко видеть, что они почти совпадают — во всяком случае, отличаются друг от друга меньше чем на порядок. Лед и освеженный воздух, а также тело человека (как живого, так и трупа) с точки зрения физики находятся в одном и том же тепловом (и температурном) диапазоне. В этом диапазоне температур энергия может случайным образом накапливаться, обеспечивая протекание различных химических реакций. Перейдем теперь к температуре на порядок более низкой, чем комнатная, т. е. от 300 K к 30 K; последняя лежит ниже точки кипения воздуха и ниже средней температуры поверхности планеты Плутон (которая предполагается равной 40—50 K). Иными словами, мы намерены рассмотреть вещество при температурах, которые, по-видимому, не возникают естественным путем в пределах Солнечной системы. Для достижения таких температур необходимо затратить серьезные усилия, используя при этом ряд весьма сложных устройств.

Вниз по шкале температур — первый порядок

Некоторое представление о величине работы, которую необходимо совершить для достижения температуры 30 K, можно получить, анализируя выводы формулы (7.1). Пусть, например, мы решили отобрать 1000 Дж энергии от объекта, находящегося при температуре 30 K, а затем сбросить эту энергию в форме теплоты непосредственно в наш обычный «теплый мир», имеющий температуру 300 K. Тем самым нам удастся существенно повысить качество этой энергии, поскольку теперь она будет запасена при высокой температуре, но чтобы добиться такого повышения качества энергии, нам придется где-то в другом месте снизить ее качество по крайней мере на ту же величину. Иными словами, нам необходимо произвести большую работу и передать ее холодильнику; точное значение величины этой работы можно получить из формулы (7.1). Принимая отношение температур равным $300/30 = 10$ (и следовательно, множитель Карно равным 9), находим, что необходимая работа равна 9000 Дж. Более того, поддержание холодного объекта при температуре 30 K (если температура окружающей среды равна 300 K) требует затрат мощности, в 700 раз превышающей мощность, необходимую для той же цели при температуре холодного объекта 0°C. Для этого пришлось бы повысить мощность обычного холодильника со 100 Вт до 70 кВт. (Разумеется, гораздо дешевле улучшить тепловую изоляцию объекта и уменьшить его размеры.)

Осуществление самого процесса охлаждения также потребует значительно более хитроумной стратегии, чем это нужно было бы при нормальной температуре (300 К). Зачастую такой процесс необходимо осуществлять в несколько этапов.

Один из основных методов построен на использовании цикла Карно. Мы видели, что на стадии адиабатического расширения температура газа в цилиндре уменьшается, поскольку частицы газа, соударяясь с поверхностью поршня, отдают ей часть своей энергии. Эта энергия передается окружающему пространству в форме работы, и по мере ее передачи тепловое движение частиц газа становится менее интенсивным — температура его падает. Однако данный способ охлаждения газов сопряжен с рядом трудностей. Во-первых, при разумных изменениях давления температура падает лишь незначительно, причем чем ниже температура, при которой работает двигатель, тем меньше это падение. Во-вторых, поскольку машина, посредством которой реализуется процесс охлаждения, содержит много движущихся частей (например, поршень, скользящий внутри цилиндра), возникают дополнительные проблемы, связанные со смазкой и шумом. Тем не менее метод охлаждения с использованием цикла Карно применяется в качестве первого этапа в ряде действующих устройств; в результате получают охлажденные газы, которые используются на последующих этапах.

Эффективный метод дальнейшего охлаждения уже достаточно холодного газа (что достигнуто на этапе предварительного охлаждения) основан на явлении, аналогичном тому, что используется при запуске космических кораблей. Эту аналогию можно пояснить следующим образом.

Для запуска в космос с Земли какого-либо тела ему необходимо сообщить высокую начальную кинетическую энергию, что достигается за счет быстрого сгорания топлива в ракете-носителе. (По существу то же делает и игрок в бейсбол, производящий удар по мячу: его тело как бы «взрывается», передавая мячу в момент удара высокую кинетическую энергию.) После стадии сгорания топлива ракетные двигатели отключаются, а корабль продолжает двигаться вверх только за счет приобретенного импульса. По мере подъема и удаления корабля от центра Земли возрастает его потенциальная энергия. Поскольку суммарная энергия корабля остается неизменной (двигатели отключены!), его кинетиче-

При расширении газа результирующее расстояние между частицами увеличивается подобно тому, как это происходило бы, когда флотилия космических кораблей удаляется от «своих» планет. Частицы притягиваются друг к другу и потому замедляются при взаимном удалении, а это и означает понижение температуры образца.

ская энергия уменьшается, постепенно переходя в потенциальную; таким образом, по мере подъема движение корабля замедляется. Чтобы корабль мог освободиться от действия гравитационного поля Земли, ему следует сообщить в момент старта по крайней мере определенную минимальную кинетическую энергию. Соответствующая ей скорость, называемая *второй космической скоростью*, которая обеспечивает выход тела из гравитационного поля Земли, равна 11,3 км/с.

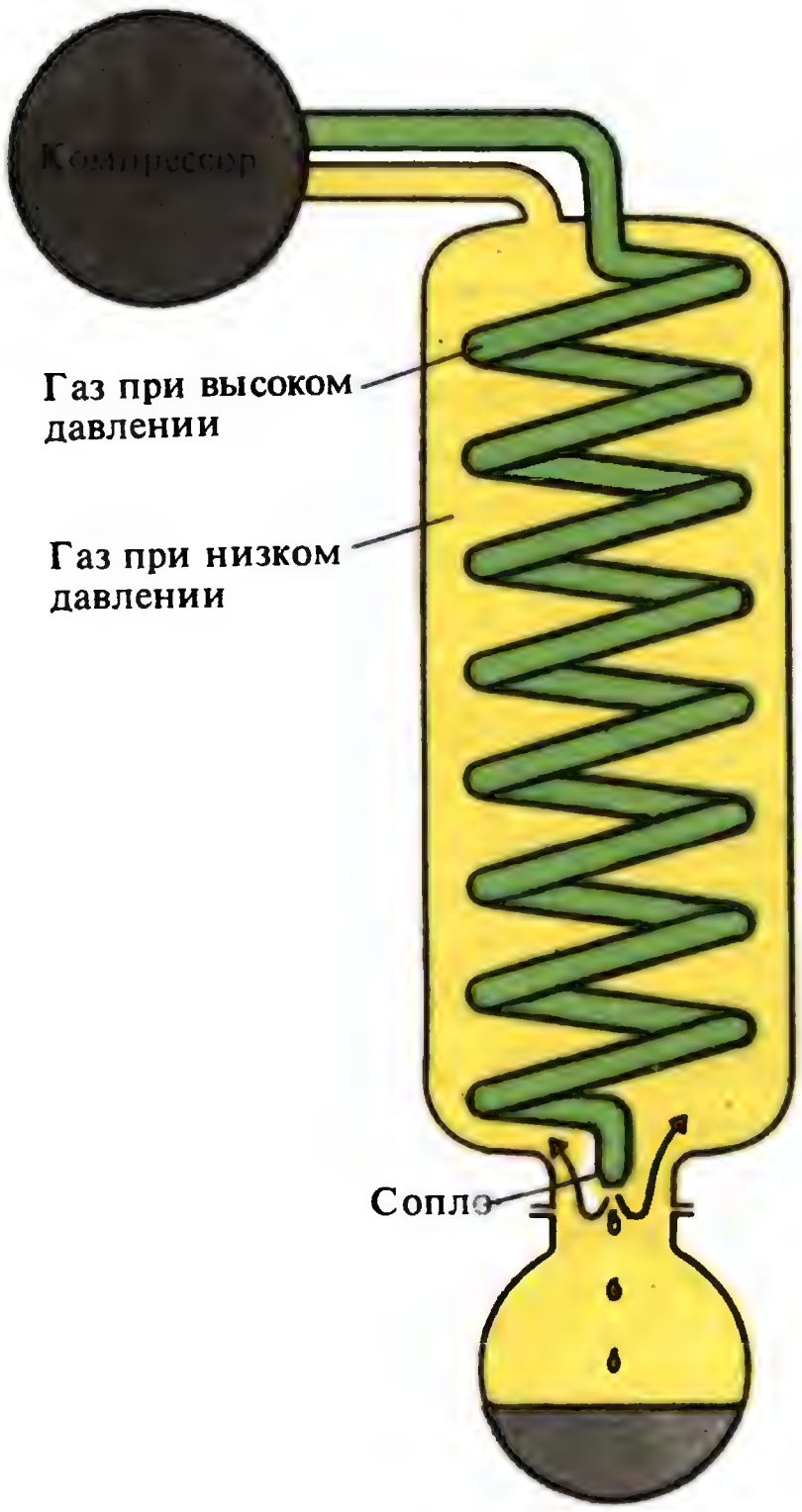
Частицы газа в каком-то смысле ведут себя подобно системе ракета — Земля. Две соседние частицы испытывают действие взаимного притяжения — аналогично тому, как гравитация связывает воедино ракету и Землю (однако в газе сила имеет не гравитационную, а электромагнитную природу). Следовательно, чтобы одна частица могла полностью оторваться от другой, ей придется «выкарабкиваться» из силового поля притяжения. Каждая частица является «ракетой» по отношению к другой частице — «Земле». Сразу после столкновения частицы могут двигаться быстро, однако, подобно космическому кораблю, по мере взаимного удаления они теряют скорость, поскольку их потенциальная энергия возрастает за счет кинетической (таково общее свойство всех полей сил *притяжения — Перев.*), причем частицы не имеют никаких «двигателей».

Разбегание частиц и сопутствующее этому замедление их движения происходит в газе повсюду. Однако наряду с разбегающимися частицами немало их движется *навстречу* друг другу. Такие частицы подобны космическому кораблю, летящему к Земле и постепенно ускоряющему свое движение. Действительно, при встречном движении частиц их потенциальная энергия уменьшается, переходя в кинетическую вследствие взаимного притяжения частиц. Число частиц, разбегающихся друг от друга и испытывающих сближение в газе, в среднем одинаково; поэтому *средняя* скорость (т. е. усредненная по всему объему газа) частиц остается постоянной. Как было показано в гл. 3, средняя скорость частиц газа тесно связана с температурой, и потому температура газа также остается постоянной. Предположим, однако, что газ не находится в сосуде постоянного объема, а испытывает расширение. Тогда стремление к хаосу заставляет частицы двигаться по всему доступному им пространству. Это означает, что все «космические корабли» и «земли» будут блуждать по всему увеличивающемуся объему; при этом они неизбежно удаляются друг от друга. Тогда в среднем большее число частиц будет удаляться друг от друга, чем сближаться; следовательно, в среднем частицы станут замедляться. А поскольку понижение средней скорости движения частиц означает и понижение температуры, газ действительно охлаждается. В этом состоит *эффект Джоуля—Томсона* (Томсон, как мы помним из гл. 1, — это первоначальное имя Кельвина).

Следует отметить, что эффект Джоуля—Томсона резко отличается от процесса охлаждения при адиабатическом расширении. В последнем случае совершается *работа*, и потому даже в отсутствие взаимного притяжения между частицами энергия газа теряется, переходя в окружающее пространство. В процессе, где проявляется эффект Джоуля—Томсона, работа не должна совершаться, однако благодаря существованию сил взаимного притяжения газ охлаждается. Стремление к хаосу обусловливает увеличение (в среднем) расстояния между частицами, при этом часть кинетической энергии частиц переходит в потенциальную. По мере уменьшения средней кинетической энергии уменьшается и температура образца — хаос приводит к созданию холода.

Эффект Джоуля—Томсона практически используется для понижения температуры на один порядок (в десять раз) по сравнению с нормальной. Поскольку при каждом процессе расширения температура газа уменьшается всего на несколько градусов, газ обычно циркулирует в установке, подобной той, что изображена на рисунке. Последовательный спуск вниз по «лестнице» температуры в конечном счете приводит газ к точке кипения (она совпадает с точкой конденсации, или сжижения газа); сжиженный газ капает через сопло в колбу.

Получив сжиженный воздух (при нормальных давлениях он образуется при 80 К), мы вступили в интересующую нас область температур — на порядок ниже нормальных. К се-



Схематическое изображение *холодильной машины Линде*, применяемой для ожижения газов. Газ сжимается, испытывая расширение при прохождении через сопло (эффект Джоуля — Томсона). Охлажденный газ циркулирует затем повторно; в результате последовательных расширений его температура продолжает понижаться. В определенный момент температура падает до точки кипения, после чего жидкость начинает капать через сопло в колбу.

редине этой области можно подойти, используя холодный жидкий воздух для охлаждения газообразного водорода, который после этого направляется в установку Джоуля—Томсона. Водород становится жидким и начинает капать из сопла после того, как в ходе ряда последовательных циклов охлаждения его температура понижается до 20 К.

Итак, мы попали в холодный, мертвый мир, где все химические (и биохимические) реакции, характерные для повседневной жизни, полностью прекращаются. Атомы в молекулах различных веществ все еще совершают колебания, однако теперь их энергии уже недостаточно, чтобы покинуть своих партнеров. Никакие химические изменения уже невозможны; молекулы и состоящие из них вещества навсегда останутся в «замороженном» состоянии.

Тенденция к рассеянию энергии, разумеется, не исчезла; затормозилась только возможность осуществления такого рассеяния. В таком состоянии случаются лишь мелкие, чуть заметные флуктуации энергии, запасенной в химических связях, так что атомы действительно «вмерзают» в занимаемые ими положения. Но такой холодный «замороженный» мир еще остается во власти обычных физических законов: хотя молекулы уже не могут перестраиваться, твердые тела продолжают звучать при ударе по ним. Действительно, хотя атомы пойманы в «ловушку», они не находятся в покое, их колебания с шумом передаются по кристаллической решетке. Химия полностью потеряла свою силу, однако для физики поведение решетки в качественном отношении не отличается от такого в нашем «нормальном» мире — мире «тепловой турбулентности». Представляет интерес новая область физики — физика «тепловой ламинарности», где на фоне очень спокойного, медленного движения частиц проявляются новые тонкие эффекты, в обычных условиях маскируемые беспорядочным движением атомов. Чтобы достичь этой новой области физики, необходимо опуститься по шкале температуры вниз еще на один порядок.

Вниз по шкале температур — второй порядок

Чтобы отобрать у объекта еще 1000 Дж энергии и перейти от температуры 30 К к температуре 3 К, нам придется совершить еще 9000 Дж работы. Заметим, насколько уменьшилась разность температур, достигаемая при совершении одной и той же работы: если ранее, затратив 9000 Дж, мы опустились по шкале температур на 270 К, то теперь — всего лишь на 27. А для поддержания объекта при температуре 3 К (при температуре окружающей среды 300 К) с помощью устройства типа домашнего холодильника нам пришлось бы затрачивать примерно в 8000 раз большую мощность, чем в обычной повседневной ситуации, так что 100 Вт вырастают почти до мегаватта (10^6 Вт). Разумеется, при этом принимаются самые серьезные меры предосторожности, уплотняется тепловая изоляция и уменьшаются размеры охлаждаемого образца.

Переход от 30 К к 3 К мы совершаем, используя гелий. Сначала охлаждается теплый гелий, получаемый в качестве сопутствующего газа на подземных газовых месторождениях. Гелий можно охладить, приведя его в контакт с жидким азотом или жидким воздухом; можно также заставить гелий совершить работу в процессе адиабатического расширения, понизив тем самым его температуру. Затем холодный гелий многократно пропускается через установку Джоуля—Томсона, и спустя соответствующее число циклов через сопло начинает капать сжиженный гелий. Точка кипения жидкого гелия равна 4,2 К, так что мы достигли поставленной цели — понизили температуру, соответствующую повседневной жизни, на два порядка.

Теперь мы попали в мир «теплового спокойствия»; здесь системы атомов в твердых телах уже не создают своими колебаниями теплового шума. В этом мире достаточно спокойно и тихо, чтобы можно было увидеть в действии новую физику, явления которой при более высоких температурах полностью затушевывались интенсивным движением атомов. В частности, теперь может появиться *сверхпроводимость* — свойство некоторых веществ не оказывать сопротивления протекающему электрическому току.

Явление сверхпроводимости было открыто голландским физиком Камерлинг-Оннесом в 1911 г. Значение этого явления следующим образом резюмировал американский физик М. Земански:

> Из всех необычных явлений, происходящих при низких температурах, сверхпроводимость
>
> 1) наиболее *яркое и захватывающее* (электрические токи могут устойчиво циркулировать в металлических кольцах в течение более 100 000 лет);
>
> 2) наиболее *практически полезное* (становится возможным изготовление сверхпроводящих магнитов, тепловых реле, гироскопов без трения, а также компактных, быстродействующих и не расходующих мощность компьютеров);
>
> 3) наиболее *интересное и интригующее* для физиков-теоретиков (сверхпроводимость не удавалось объяснить на протяжении 46 лет после открытия этого явления; только в 1957 г. Бардин, Купер и Шриффер разработали адекватную теорию[1]).

Одно из важных применений сверхпроводимости в технике — это создание магнитных полей, необходимых для удержания плазмы в устройствах управляемого термоядерного синтеза. Поддержание нужной для этого низкой температуры возможно лишь при затрате определенной мощности, отбираемой обычно от выходной мощности термоядерного реактора. При удачной конструкции реактора удается понизить затраты мощности примерно на 10 МВт при выходной мощности реактора около 1 млн. МВт.

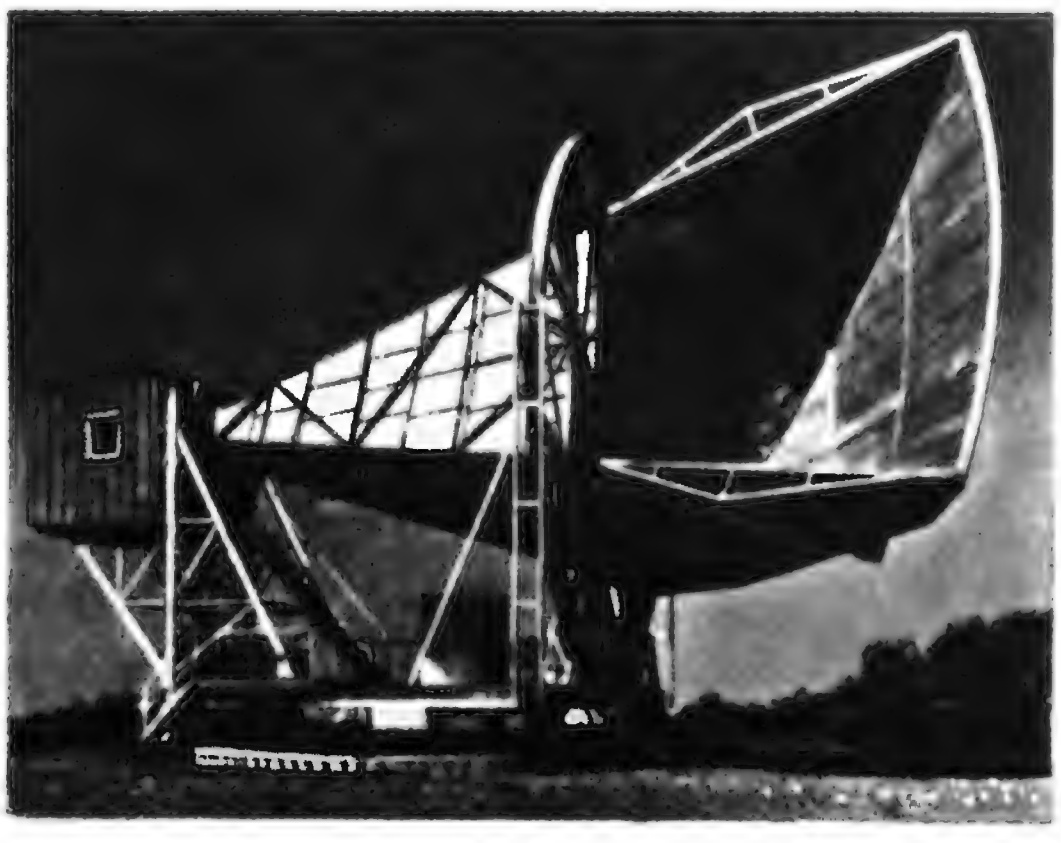
При температуре, лишь немногим меньшей 4 К, а именно при 2,2 К, обнаруживается еще одно явление, родственное сверхпроводимости, — *сверхтекучесть*. Аналогично тому как при

---

[1] Следует отметить, что впервые последовательную и строгую теорию сверхпроводимости, а также сверхтекучести (см. ниже) создали советские физики, прежде всего Н. Н. Боголюбов и его школа. — *Прим. перев.*

сверхпроводимости поток электронов существует неопределенно долгое время, при сверхтекучести (которая проявляется только у жидкого гелия) сколь угодно долго сохраняется неизменным движение самих атомов. Здесь мы вступаем в мир течений жидкости без вязкости, причем сверхтекучая жидкость, свободная от тепловых возмущений, способна проникать в любые уголки и капилляры экспериментальной установки. Весьма соблазнительно подробнее описать эти необычные, но очень полезные свойства вещества, но придется ограничиться лишь кратким упоминанием о них (в списке литературы указаны источники, которые помогут читателю более детально ознакомиться с этими вопросами). Прежде чем мы перейдем к еще более низким температурам, отметим, что температура 3 К имеет значительно более общее значение, а именно: *3 К — это температура окружающего нас космического пространства.* Всех нас непрерывно пронизывают излучения различных видов. Если исключить интенсивное излучение Солнца, невидимое излучение, порождаемое космическими лучами, естественную радиоактивность Земли, а также длинноволновые радио- и телевизионные сигналы, в которых мы просто купаемся, то остается еще один вид весьма слабого излучения с длиной волны 3 см, которое было открыто при помощи тщательных экспериментов Пензиаса и Вильсона.

Обнаруженное Пензиасом и Вильсоном излучение называется также *космическим микроволновым фоновым излучением.* В нем присутствует целый набор длин волн, но максимум его интенсивности лежит вблизи 3 см. Оно обладает всеми свойствами такого излучения, которое излучало бы нагретое тело при температуре около 3 К (точнее, 2,7 К). Это излучение было порождено в результате Большого взрыва (и потому иногда называется *реликтовым. — Перев.).* Согласно современным космологическим моделям, излучение и вещество в ранней Вселенной находились в очень тесном тепловом контакте; только спустя около 700 тыс. лет после Большого взрыва произошло их разделение, а температура Вселенной понизилась примерно до 3000 К. Но и далее Вселенная продолжала расширяться, и длины волн излучения соответственно возрастали; в результате в настоящее время большая часть излучения имеет длину волны порядка 3 см. Однако вещество во Вселенной, лишившись теплового контакта с излучением, остыло за это же время менее существенно. Именно по этой причине на рисунке, где изображен пикник, фактически сосуществуют два мира. Один из них — мир теплого вещества (его температура в месте проведения пикника около 300 К), на расстоянии всего лишь нескольких световых минут от него расположен другой сгусток вещества со значительно более высокой температурой — это Солнце (температура его поверхности, фотосферы, около 6000 К. — *Перев.*) Наряду с этим существует и другой мир — мир невидимого космического фонового излучения, мир холодного, всепроникающего излучения с температурой всего 3 К. Все жизненные процессы разыгрываются на этом холодном фоне, и мы всего лишь малые горячие крупинки в необъятных холодных просторах космоса.



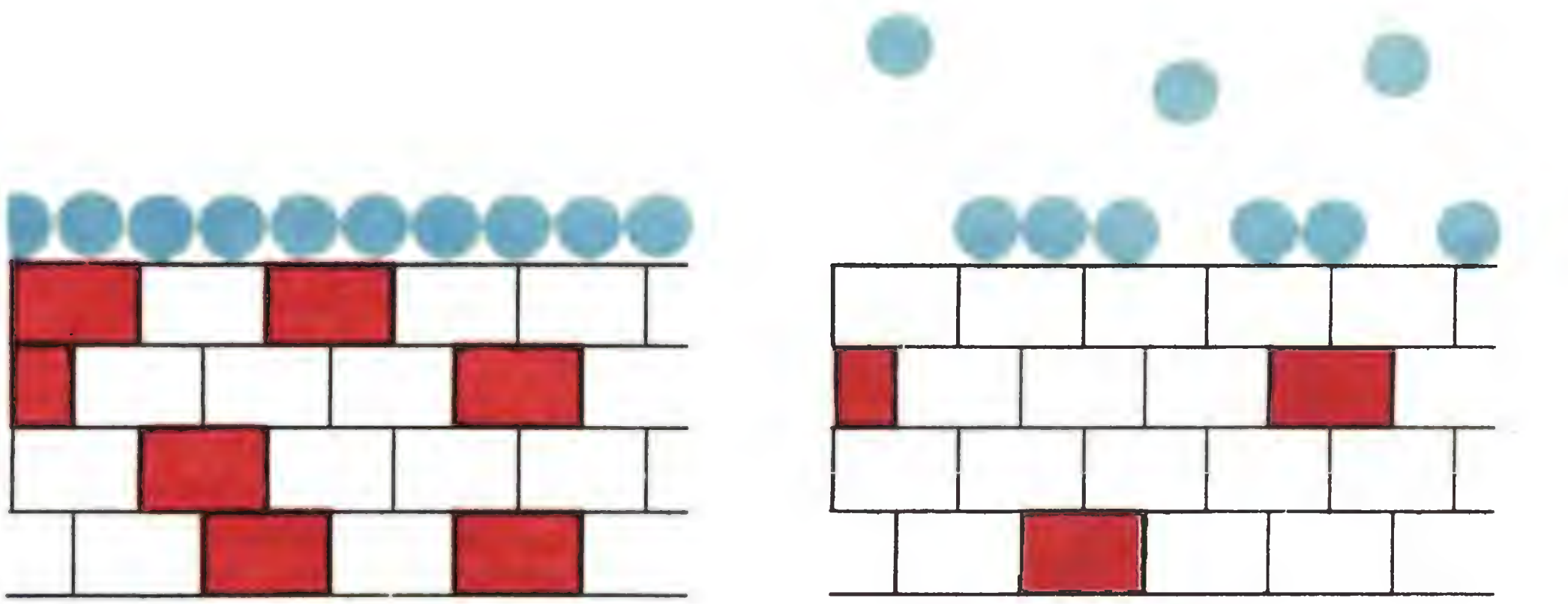
Антенна, с помощью которой Пензиас и Вильсон обнаружили космическое фоновое микроволновое излучение (антенна установлена в фирме «Белл телефон лабораторис», шт. Нью-Джерси, США). Антенну необходимо поддерживать при очень низкой температуре, с тем чтобы возникающие в ней электрические шумы не заглушали слабый детектируемый сигнал. (Фирма «Белл телефон лабораторис», АТТ.)

Дальше вниз по шкале температур

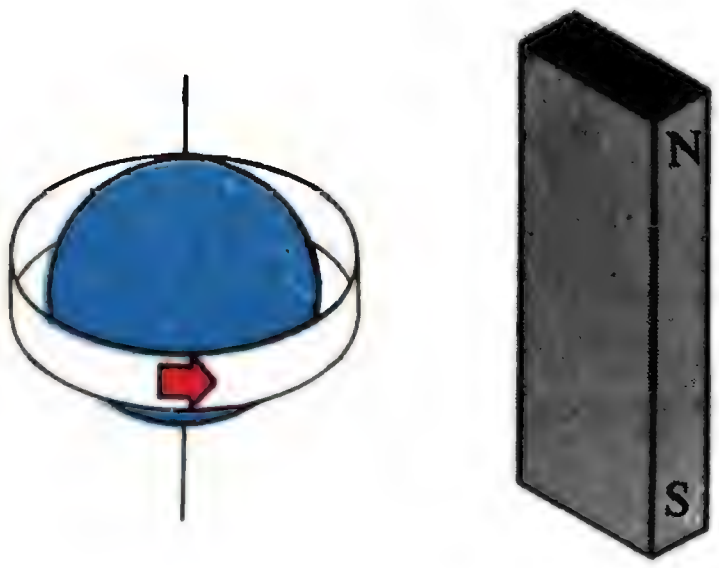
Спустимся вниз по шкале температур еще на один порядок: от 3 К к 0,3 К. Осуществить столь глубокое охлаждение можно только в два этапа: сначала мы достигнем температуры 1 К, а уж затем придем к конечному результату.

На первом этапе охлаждение происходит так же, как при выходе пловца из плавательного бассейна. Молекулы воды, осевшие на коже пловца, хаотически улетучиваются; при этом, однако, чтобы высвободилась такая молекула, должны прежде разорваться ее связи с другими подобными молекулами, а также с кожей пловца. Необходимая для этого энергия может быть заимствована у тела пловца; а уж когда энергия поступила и высвобожденная молекула улетучилась, очень мало шансов, что она когда-либо вернет заимствованную энергию. В результате тело пловца охлаждается. Именно такой процесс лежал в основе действия ранних моделей холодильников; еще в середине XVIII в. Уильям Каллен, профессор химии Эдинбургского университета, изобрел холодильник, принцип действия которого был основан на охлаждении, производимом при откачивании паров воды. Как известно, при испарении вода охлаждается; то же происходит и с гелием, но при температуре на два порядка более низкой. Атомы на поверхности образца приобретают энергию, достаточную для разрыва слабых связей, соединяющих данный атом с его соседями. В результате атомы улетают с поверхности, становясь газом, и уносят при этом энергию от образца. Оставшаяся жидкость обладает уже меньшей энергией и становится холоднее, чем раньше. Таким образом, испарение по крайней мере части с таким трудом добытого жидкого гелия — это необходимая плата за достижение промежуточной температуры 1 К; далее наступает этап получения температуры 0,3 К. Он основан на новом остроумном приложении второго начала термодинамики. Чтобы уяснить суть происходящего, нам придется познакомиться с *магнетизмом,* так как названный метод основывается именно на этом физическом явлении.

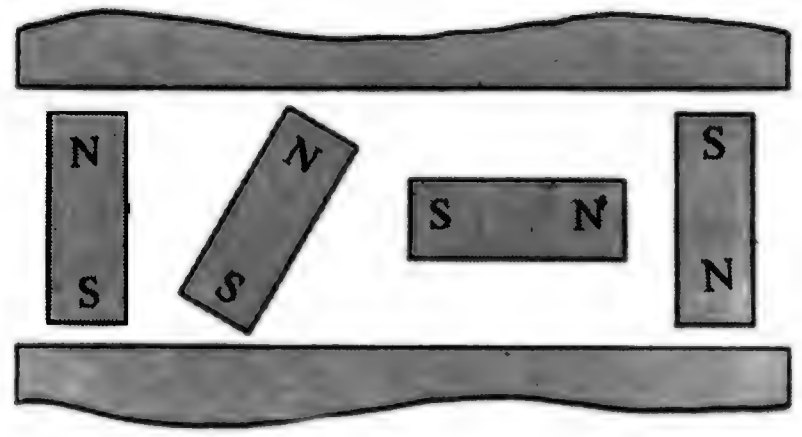
Магнетизм (или, точнее, магнитные свойства вещества) обусловлен *спином* электронов. (Понятие спина — весьма сложное и тонкое, однако здесь достаточно рассматривать его просто как следствие вращения электрона вокруг собственной оси.) Поскольку каждый электрон электрически заряжен, а движущиеся заряды порождают магнитые поля, наличие у электрона спина также обусловливает магнитное поле. Поэтому каждый электрон ведет



Для охлаждения за счет эффекта испарения можно использовать жидкости. Синими кружками в левой части рисунка изображена тонкая пленка жидкости, покрывающая теплую поверхность (например, границу объема той же жидкости). Чтобы покинуть поверхность, частицы пленки должны преодолеть притяжение с частицами поверхности и соседними частицами пленки. Для этого им необходима энергия; поэтому, покидая поверхность, частицы пленки уносят энергию, и частицы поверхности становятся невозбужденными (правая часть рисунка).



Электрон обладает характеристикой, называемой «спином». Для наших целей достаточно рассматривать его как следствие вращательного движения электрона в обычном классическом смысле, однако при этом нужно считать, что все электроны вращаются со строго одинаковой скоростью. Поскольку электроны обладают электрическим зарядом — а, как известно, движущиеся электрические заряды создают магнитные поля, — благодаря наличию спина электрон ведет себя подобно крохотному полосовому магниту — «магнитному диполю».

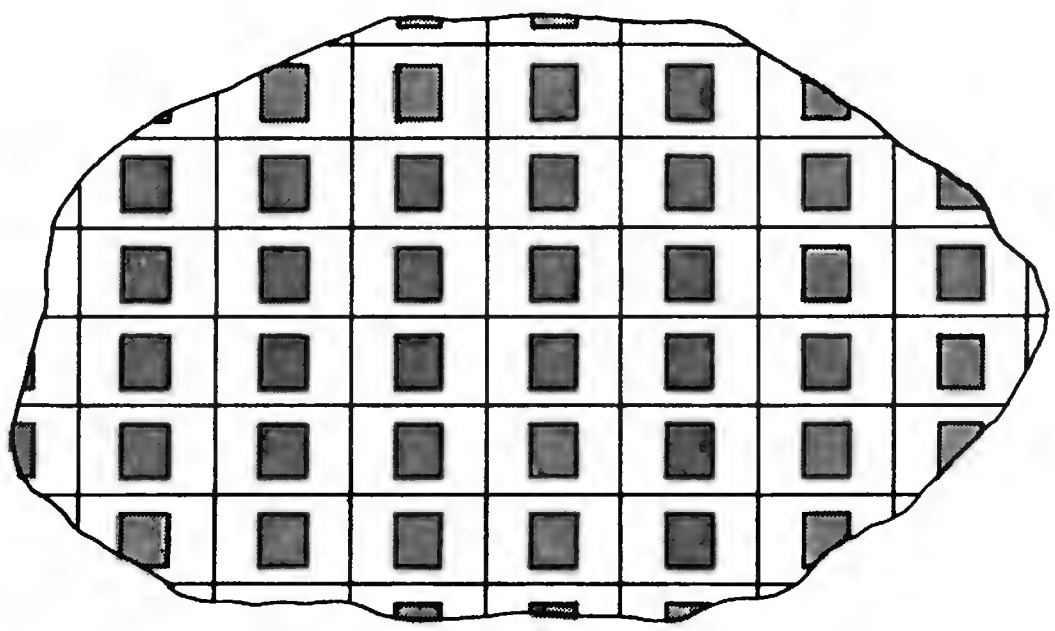


Согласно классической физике, элементарный магнитный диполь (соответствующий электрону) может принимать произвольную ориентацию во внешнем магнитном поле (на рисунке показаны четыре такие ориентации), причем различным ориентациям соответствуют различные значения энергии. Однако, согласно квантовой теории, возможны лишь две ориентации («вниз» и «вверх», т. е. по полю и против поля; они изображены на левом и правом краях рисунка соответственно).

себя подобно крошечному полосовому магниту. Особое свойство электрона по сравнению с обычным полосовым магнитом (состоящим из миллиардов обладающих спином электронов) заключается в том, что во внешнем магнитном поле спин электрона может иметь лишь *две* ориентации (это свойство вытекает из квантовой теории), которые принято условно называть соответственно ориентациями «вниз» и «вверх». У большинства веществ количества электронов со спинами, направленными «вниз» и «вверх», точно совпадают; обычно говорят, что в этих веществах все электронные спины *скомпенсированы*. Поскольку магнитые поля таких спинов также компенсируются, очевидно, что большинство веществ не создает результирующего магнитного поля. Некоторые вещества, однако, обладают неравными количествами электронов со спинами, ориентированными «вниз» и «вверх». Такие вещества обнаруживают результирующие магнитные свойства и называются *парамагнитными*.

Простая модель парамагнитного вещества изображена на приведенном здесь рисунке; она состоит из решетки, в каждом узле которой расположен электрон, причем его спин может быть ориентирован «вниз» или «вверх» (будем считать, что за пределами изображенной части образца спины электронов полностью скомпенсированы). На практике в качестве парамагнитного вещества, о применении которого мы далее расскажем, используется, например, сульфат гадолиния. В этом веществе каждый ион гадолиния содержит семь электронов, спины которых упорядочены, т. е. ориентированы в одном направлении; при этом каждый ион отделен от своих соседей оболочкой из ионов сульфата и молекул воды. Таким образом, получается, что каждая система из семи электронов ведет себя как отдельный, почти изолированный блок. Модель, изображенная здесь, значительно проще, поскольку в ней имеется всего лишь по одному нескомпенсированному спину электрона в каждом узле; тем не менее эта модель передает существенные черты явления в целом, позволяя избежать лишних осложнений, связанных с реальным веществом.

Рисунок проясняет связь между явлением парамагнетизма и вторым началом термоди-

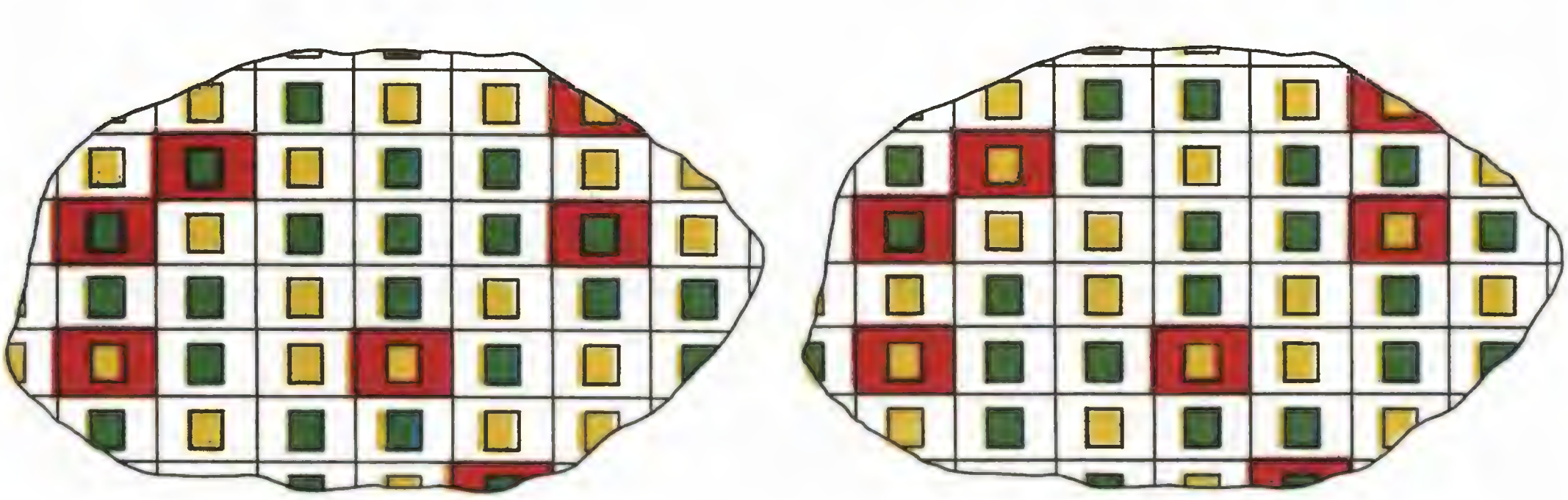


Парамагнитное вещество состоит из частиц, содержащих электроны с нескомпенсированными спинами. В отсутствие внешнего магнитного поля количества спинов, ориентированных «вверх» и «вниз», одинаковы.

намики. Наличие у электрона спина открывает еще один путь к хаосу: одни спины могут быть направлены «вверх», а другие — «вниз»[1]. Наш демон приобретает бóльшую свободу действий — теперь он может не только возбуждать атомы (или снимать с них возбуждение), но и ориентировать спины электронов «вверх» или «вниз». Этот новый источник хаоса, разумеется, даст дополнительный вклад в энтропию. Проявив находчивость, мы можем использовать существование магнитного хаоса для проникновения в область низких температур.

Предположим, что имеется образец какого-либо вещества. При произвольной температуре в нем существуют в равном количестве электроны со спинами, направленными «вверх» и «вниз». Все частицы вещества по-прежнему находятся в тепловом движении, так что некоторые из них могут быть возбуждены, а другие — нет. Каждому из этих свойств сопоставим свой цвет: возбужденным частицам — красный, невозбужденным — белый, спинам «вверх» — желтый, спинам «вниз» — зеленый. На этой стадии образец обладает энтропией, обусловленной наличием многих возможных способов распределения перечисленных свойств между частицами и электронами.

Пусть теперь на образец извне действует магнитное поле, созданное каким-то другим



Парамагнитное вещество при произвольной температуре в модельной вселенной Марк II. В отсутствие внешнего магнитного поля дополнительный вклад в энтропию образца связан с возможностью ориентации электронных спинов «вверх» (желтый цвет) или «вниз» (зеленый цвет). При этом сами атомы могут находиться в возбужденном (красный цвет) или в невозбужденном (белый цвет) состоянии, тогда как спины электронов этих атомов могут быть вполне случайным образом ориентированы «вниз» или «вверх». На двух частях рисунка изображены одинаковые распределения возбужденных и невозбужденных атомов, которые, однако, отличаются распределениями спинов «вверх» и «вниз».

---

[1] В этом случае говорят, что у системы в дополнение к обычным появилась еще одна — спиновая — степень свободы. — *Прим. перев.*

магнитом. Различным ориентациям полосового магнита во внешнем поле соответствуют различные *энергии*; то же справедливо, очевидно, и в отношении ориентаций «вверх» или «вниз» для электронных спинов. Для простоты отвлечемся пока от вклада в энергию, обусловленного отношением числа возбужденных атомов к числу невозбужденных, и сосредоточим внимание на другом вкладе, который обусловлен отношением числа спинов «вверх» к числу спинов «вниз». (При этом будем считать, что в присутствии магнитного поля ориентация спина «вверх» соответствует более высокой энергии, чем ориентация спина «вниз».)

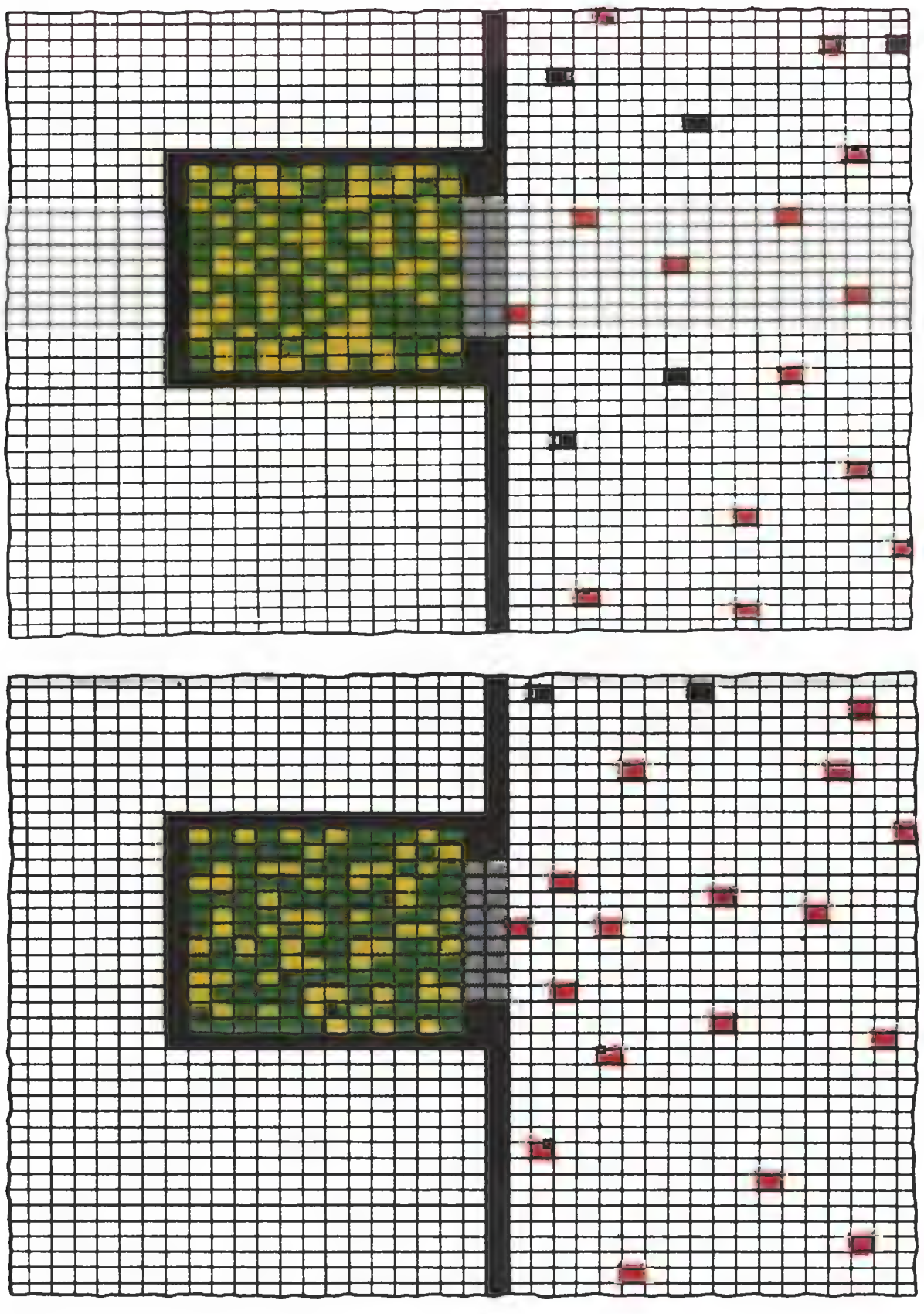
Если бы с увеличением внешнего магнитного поля отношение чисел электронов со спинами «вверх» и «вниз» оставалось неизменным (и равным единице, как в отсутствие внешнего магнитого поля), следовало бы сказать, что система обладает бесконечно высокой температурой. Дело в том, что выражение для температуры имеет вид (см. гл. 3):

$$\text{Температура} = \frac{1}{\ln\,[\text{число спинов «вниз»}/\text{число спинов «вверх»}]};$$

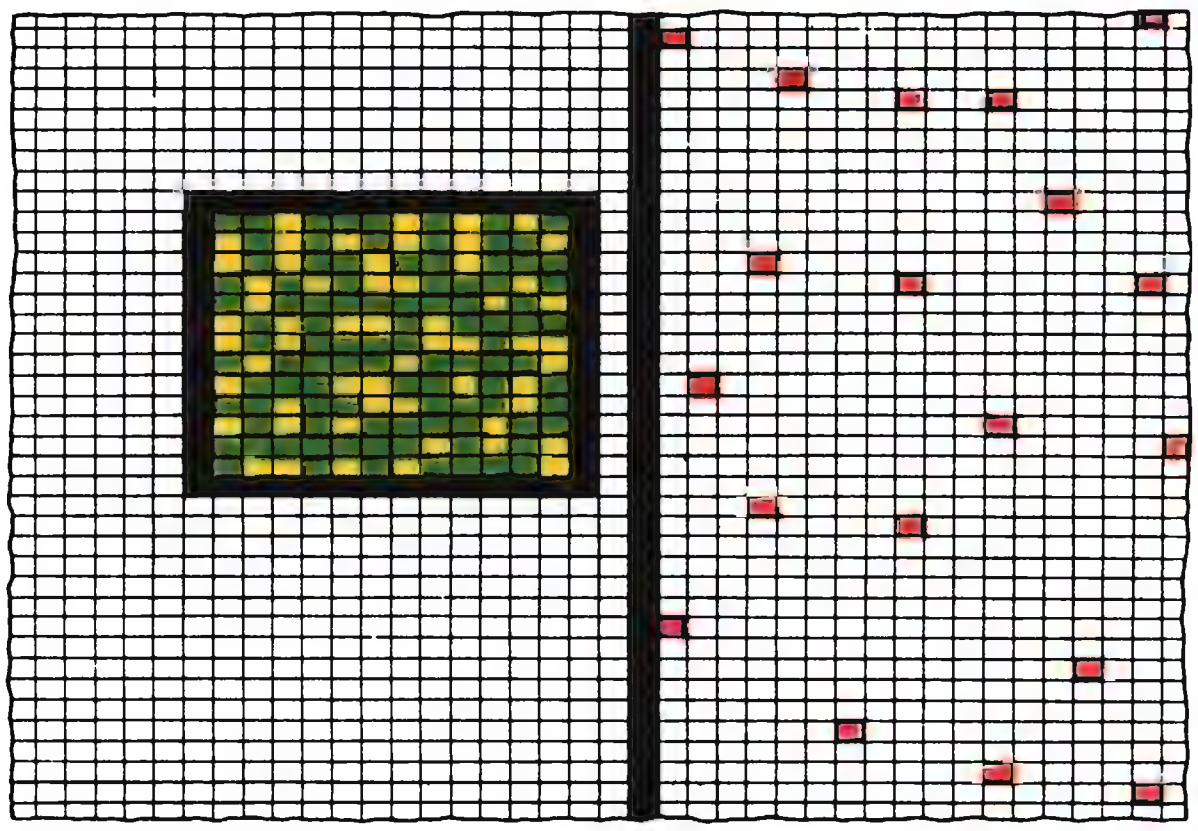
поскольку по предположению эти числа равны,

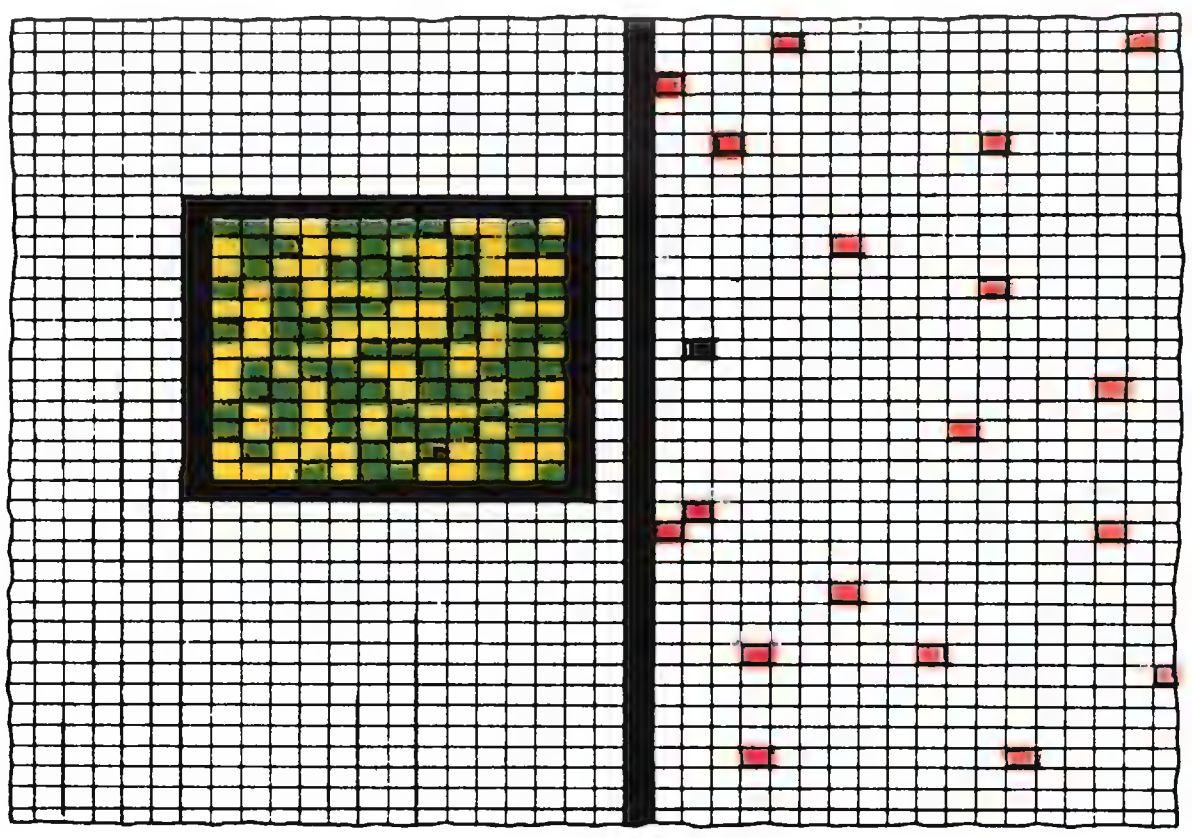
$$\text{Температура} = 1/\ln 1 = 1/0 = \Rightarrow \infty,$$

т. е. на этой стадии температура действительно бесконечно высока. Мы получили достаточно общий результат, который используем впоследствии. Он заключается в том, что если два состояния системы отличаются друг от друга значениями энергии, но при этом одинаково «заселены» (т. е. количества частиц, находящихся в этих состояниях, одинаковы. — *Перев.*), то система обладает бесконечно высокой температурой.



Модельное изображение стадии изотермического намагничивания. Первоначально (вверху) числа атомов со спинами «вверх» и «вниз» одинаковы. Внешнее магнитное поле прикладывается к образцу, когда он находится в контакте с термостатом. При этом возникает различие в энергиях между спинами, ориентированными «вверх» и «вниз» (для спинов, направленных «вниз», энергия меньше, так как они ориентированы параллельно полю). Это означает, что перевороту спинов «вниз» соответствует переход части энергии в термостат. После завершения этого процесса (внизу) «вниз» оказывается ориентировано больше спинов, чем «вверх», при этом часть энергии образца передается термостату.



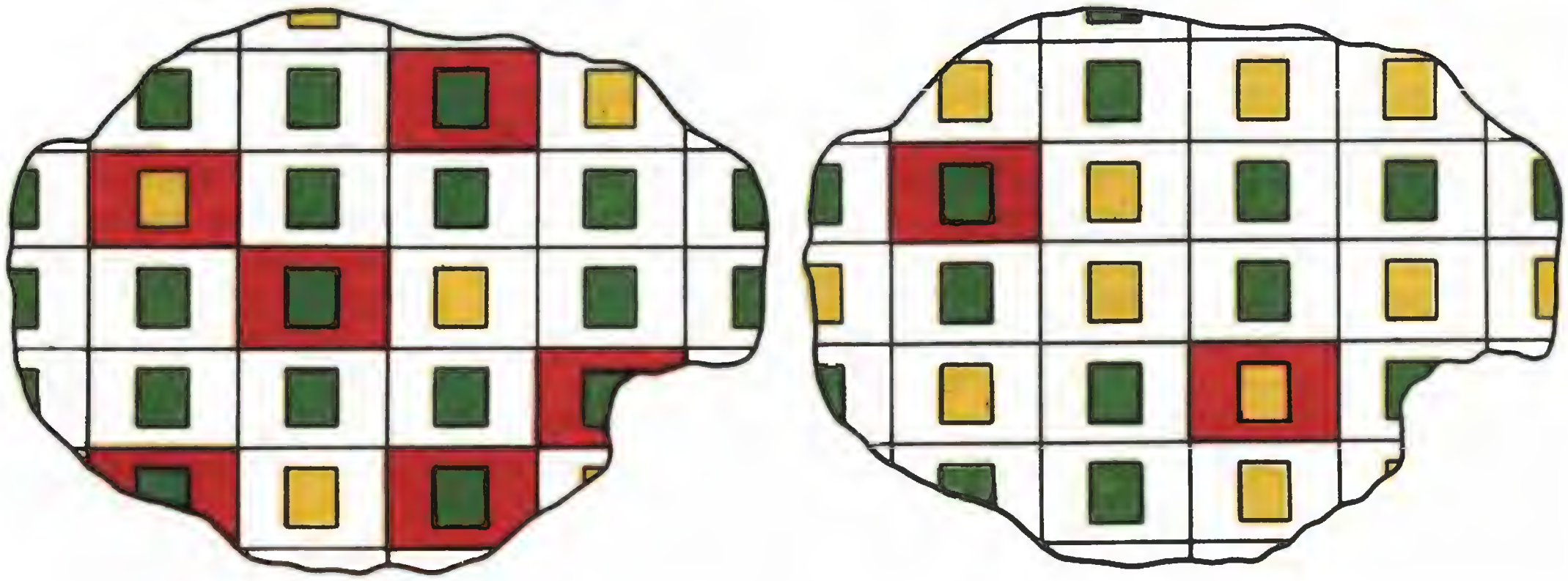


Модельное изображение стадии адиабатического размагничивания. Первоначальное распределение спинов (вверху) по направлениям было достигнуто в результате изотермического намагничивания (предыдущий рисунок). Затем тепловой контакт с термостатом прекращается, и магнитное поле падает до нуля. В отсутствие магнитного поля состояния со спинами «вверх» и «вниз» заселены одинаково (внизу). Энтропия, обусловленная возможностью перестановок спинов, увеличилась, однако полная энтропия должна остаться неизменной ввиду квазистатического характера процесса адиабатического размагничивания.

Итак, поскольку система электронов бесконечно нагрета, энергия должна уходить из нее к окружающим телам, и здесь вновь проявляется тенденция к возрастанию хаоса. Этот процесс сопровождается изменением ориентации некоторых спинов от состояния «вверх» к состоянию «вниз». Обратим внимание еще на одно следствие описанного процесса переворота электронных спинов. При установлении теплового равновесия между системой электронных спинов и окружающей средой число спинов, ориентированных «вниз», становится больше числа тех, что ориентированы «вверх», откуда следует, что магнитные поля противоположно ориентированных спинов уже не компенсируются, так что образец в целом приобретает результирующий магнитный момент. В этом случае говорят, что образец становится *намагниченным*. Этот процесс, обусловленный лишь обычным стремлением энергии к рассеянию, называют *изотермическим намагничиванием*.

Намагнитив таким способом образец, нарушим далее его тепловой контакт с окружающей средой, т. е. сделаем следующий этап адиабатическим. В течение этого этапа энергия в форме теплоты не может ни уйти из образца, ни войти в него. Посмотрим, что произойдет, если теперь медленно и осторожно (квазистатически) уменьшать до нуля внешнее магнитное поле (т. е. размагничивать образец. — *Перев.*).

Оказывается, что процесс адиабатического размагничивания сопровождается охлаждением образца. Этот этап ввиду его квазистатического характера (отсутствует перемешивание и «турбулентность», приводящие к порождению энтропии) происходит при постоянной энтропии; кроме того, поскольку процесс адиабатический и устранены все виды теплового



Неизменность полной энтропии сохраняется в результате перехода атомов в невозбужденное состояние по мере перехода спинов к ориентации «вверх». Начальное состояние системы изображено вверху рисунка, а конечное состояние — внизу. Очевидно, что, несмотря на постоянство полной энтропии, конечное состояние системы соответствует уменьшению числа термически возбужденных атомов, а следовательно, понижению температуры образца в результате процесса в целом.

контакта, образец не обменивается теплотой с окружающей средой. В отсутствие внешнего магнитного поля спины электронов практически с равной вероятностью могут быть ориентированы как «вверх», так и «вниз», так как при этом энергия не зависит от ориентации спинов. И наоборот, при наличии внешнего магнитного поля определенная часть спинов должна была быть ориентирована «вверх», поскольку система спинов обладала определенной температурой, причем различным ориентациям спинов соответствовали различные энергии. Поэтому в отсутствие внешнего магнитного поля демон имеет большую свободу действий, чем при его наличии. Следовательно, энтропия системы спинов в ходе адиабатического размагничивания увеличилась — демон потому и получил бóльшую свободу действий, что в отсутствие поля наличие у спина той или иной ориентации уже не связано с энергией. Однако *в целом* у образца энтропия, как мы уже отмечали, остается постоянной. Поэтому возрастание энтропии системы спинов должно каким-то образом компенсироваться ее понижением. Это возможно сделать только за счет энтропии системы атомов, находящихся в тепловом движении и обладающих двумя состояниями — возбужденным и невозбужденным, которые мы пока не принимали в расчет. Иными словами, чтобы суммарная энтропия всего образца оставалась неизменной, должна понизиться энтропия, связанная с тепловым движением атомов[1]. Последнее означает, что должна понизиться интенсивность самого теплового движения, а следовательно, температура образца. Тогда внешний наблюдатель зафиксирует охлаждение системы, причем система электронных спинов выступила здесь в качестве миниатюрного холодильника, «откачав» под воздействием магнитного поля энергию от атомов к окружающему пространству.

Используя метод адиабатического размагничивания, нам удалось достичь охлаждения твердых тел не только до 0,3 К, но и спуститься по шкале температур еще на два порядка — примерно до 0,003 К. В этой области прекращаются не только химические, но и физические явления: в микроструктуре твердых тел царит почти идеальное спокойствие, и даже движение атомов проявляется не более как случайный «шорох» на этом безжизненном фоне. Однако это еще не предел на нашем пути вниз, и теперь мы знаем, как еще силь-

[1] Здесь и далее неявно используется представление о двух слабо связанных подсистемах, каждая из которых характеризуется своей температурой, а именно о подсистеме спинов и подсистеме атомов, связанных, например, так называемым спин-решеточным взаимодействием. — *Прим. перев.*

нее «приглушить» движение атомов. Для этого в качестве «холодильника» вместо системы электронных спинов следует использовать систему спинов атомных ядер. Многие типы ядер вращаются подобно электронам; обладая электрическим зарядом, они ведут себя как крошечные полосовые магниты, которые можно использовать для охлаждения. Методом *ядерного адиабатического размагничивания* удалось достичь рекордно низких температур в Солнечной системе, возможно даже в Галактике (и не исключено, что вообще во Вселенной). По существу сам факт достижения такого безграничного холода служит признаком высокоразвитой цивилизации, поскольку, как мы уже убедились, при этом необходимо преодолеть естественное течение природных изменений. Мировой (а возможно, и вселенский) «рекорд» холода составил[1] к 1984 г. 0,00000002 K, т. е. $2 \cdot 10^{-8}$ K, что на десять порядков ниже нормальной температуры, равной $3 \cdot 10^{2}$ K. В этом мире почти полного спокойствия («белого безмолвия») практически не действуют никакие из известных физических законов.

Вверх по шкале температур

Попробуем теперь не охладить, а нагреть участников пикника (см. с. 129) и посмотрим, что будет происходить с ними по мере повышения температуры на каждый порядок. Сначала повысим температуру с 300 K до 3000 K (этого более чем достаточно, чтобы бедняги сгорели). Лишь считанное число веществ не плавится при столь высокой температуре (самой высокой точкой плавления, 3387 K, или 3114°C, обладает металл вольфрам). При этих условиях атомы, связанные между собой силами взаимодействия, в своем стремлении покинуть вещество уже не зависят от случайных и хаотических локальных скоплений энергии: энергии теперь более чем достаточно для обеспечения произвольных движений атомов. В частности, высвобождаются атомы, входящие в состав сложных по структуре и легко подверженных разрушению молекул, образующих живую материю; при этом возникают более простые и устойчивые формы молекул. Вместо белков создается двуокись углерода, молекулы которой впоследствии разлагаются на отдельные атомы. Химические связи отныне уже не препятствуют возникновению хаоса, так как атомы теперь могут задерживаться где угодно, а понятие молекулы становится для атомов лишь «воспоминанием» о холодном прошлом.

Температура 3000 K, при которой химические взаимодействия полностью исчезают, характерна еще тем, что при такой температуре большинство электронов освобождается от «родительской опеки» атомов: теперь у них достаточно энергии, чтобы, покинув свои ядра, разлететься на далекие расстояния. Участники пикника при этой температуре превращаются в *плазму* — своеобразный газ, состоящий из ядер и электронов. Кроме того, поскольку заряженные частицы взаимодействуют с электромагнитным излучением и способны поглощать и излучать свет, окружающий мир теряет прозрачность. Горячие заряженные частицы могут сталкиваться друг с другом, а также с фотонами — квантами электромагнитного поля; при этом энергия свободно переходит от вещества к излучению и наоборот. Следовательно, температуры электромагнитного излучения и вещества сравниваются. Между этими двумя видами материи устанавливается тепловой контакт, и с точки зрения тепловых свойств Вселенная вновь становится единым целым.

Подчеркнем еще раз: Вселенная в целом вновь приходит в состояние теплового равновесия (по крайней мере локально — там, где происходит нагревание). Дело в том, что в ходе эволюции ранней Вселенной этот этап был достигнут по мере ее охлаждения, и произошло это примерно через 700 тыс. лет после Большого взрыва, когда температура понизилась примерно до 3000 K, и Вселенная вдруг обрела прозрачность. До этого момента Вселенная была более горячей, электроны и ядра еще не объединились в атомы, и космос был наполнен ярко светящимся, но непрозрачным газом. Когда температура опустилась

---

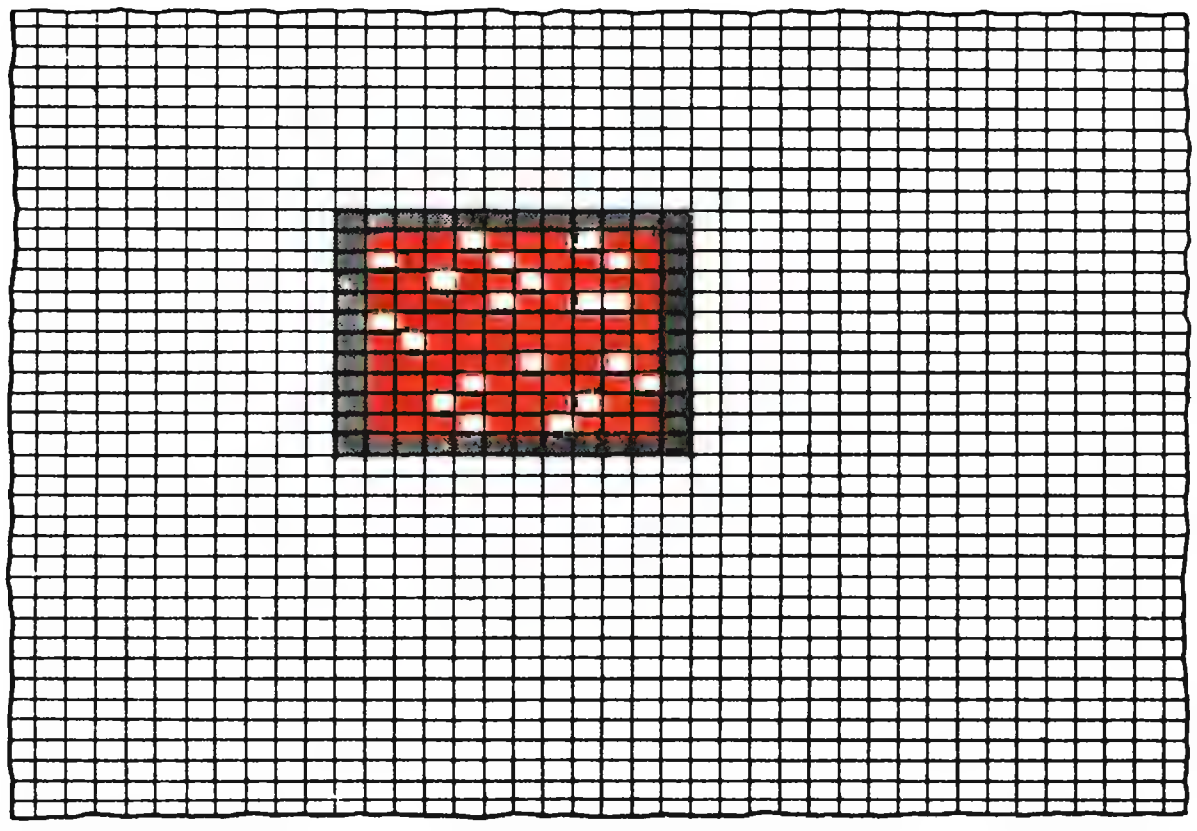
[1] Речь идет о результатах, полученных в лабораториях низких температур группами Лоунасмаа (Хельсинки) и Абрагама (Сакле, Франция). — *Прим. перев.*

ниже 3000 K, электроны присоединились к ядрам (представленным в основном протонами — среди всех элементов тогда преобладал водород). При этом интенсивность взаимодействия света с веществом упала и свет уже не задерживался веществом; прозрачность стала всеобщим свойством Вселенной — именно это свойство при нынешних температурах позволяет нам столь далеко заглядывать как в пространство, так и во время (разумеется, в прошлое, а не в будущее). Таким образом, когда температура понизилась до 3000 K, мир стал видимым. Наблюдатель, путешествующий по шкале температур вниз от 3000 K, перейдя к температурам на порядок ниже, был бы поражен богатой и сложной структурой мира, возникшей при относительном тепловом спокойствии в диапазоне температур около 300 K.

При температуре 3000 K исчезают всякие следы пикника. При еще более высоких температурах высвобождаются уже не только электроны, но и *нуклоны* — частицы, входящие в состав ядра и связанные друг с другом очень сильными взаимодействиями. При температуре 30 млрд. K = $3 \cdot 10^{10}$ K (что в 2000 раз превышает температуру внутри Солнца) уже ни одно ядро не уцелеет: повсюду в распоряжении нуклонов будет такое количество энергии, что они, преодолев силы, связывающие их с соседями, смогут внести свой вклад в мировой хаос. Если температура повысится еще на порядок, то не уцелеют уже и нуклоны; подобные условия имели место в ранней Вселенной спустя примерно сотую долю секунды после Большого взрыва. Рассуждая таким образом, мы не учитываем существенных различий в плотностях, обусловленных тем, что при нагревании Вселенная в данном случае не сжимается. Разумеется, теперь не осталось и следа от пикника.

Температуры выше бесконечной

Может показаться, что наше путешествие по шкале температур должно закончиться с приближением температуры к бесконечно высокому значению. Оказывается, однако, что с учетом данного ранее (косвенного и довольно хитроумного) определения температуры путешествие удается продолжить. В некотором смысле можно даже утверждать, что степень нагретости, соответствующая температуре выше бесконечной, вполне достижима. Чтобы убедиться в этом, обратимся вновь к модельной вселенной, в которой число возбужденных атомов теперь превышает число невозбужденных. Такое состояние невозможно достичь естественным путем с применением обычных способов теплообмена, поскольку во всех реальных тепловых резервуарах (термостатах) возбужденных атомов меньше, чем невозбужденных. Поэтому естественное стремление энергии к рассеянию никогда не могло бы привести к возникновению такой части вселенной, где соотношение числа возбужденных и невозбужденных атомов было бы обратным. Однако в нашей модели (и в реальной жиз-



Теплоизолированную систему можно привести в состояние с отрицательной температурой, если сделать так, чтобы число возбужденных атомов в ней превысило число невозбужденных. В данном случае из 100 атомов 80 возбужденных (соответственно 20 — нет), так что температура равна —0,72.

ни), исхитрившись, можно создать подобное искусственное распределение атомов. Посмотрим, каковы тогда будут свойства системы, изображенной на рисунке.

Прежде всего эта система будет обладать *отрицательной* температурой, что прямо следует из определения температуры через логарифм отношения числа возбужденных атомов к числу невозбужденных атомов. В распределении, показанном на рисунке, эти числа равны соответственно 80 и 20, так что

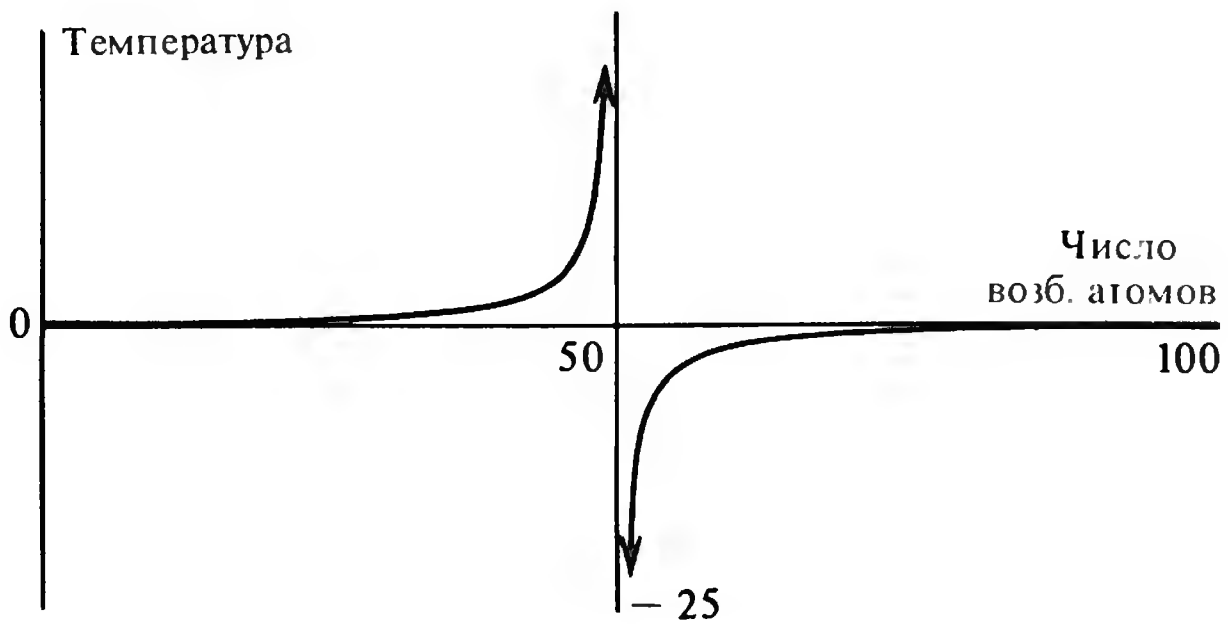
$$\text{Температура} = 1/\ln \frac{\text{Число невозбужденных атомов}}{\text{Число возбужденных атомов}} = 1/\ln(20/80) = 1/\ln(0{,}25) = -0{,}72.$$

Итак, температура нашей системы равна —0,72 в используемых нами безразмерных единицах (они могли бы совпасть с более привычными кельвинами лишь случайно — это зависит от величины энергии, необходимой для возбуждения каждого атома, — см. приложение 2).

Кроме того, система при отрицательных температурах обладает *большей* энергией, чем при любой положительной температуре, — именно поэтому можно утверждать, что подобная система *нагрета сильнее*. Иначе говоря, при отрицательных температурах система является «более горячей», чем система с *бесконечно* высокой положительной температурой — таким образом, при подобной интерпретации мы оказались «выше бесконечности».

Вдумаемся в последнее замечание. Бесконечно высокая температура соответствует *равной заселенности* возбужденного и невозбужденного состояний. Чтобы возбудить хотя бы еще один атом, необходимо затратить энергию; сделав это, мы сразу же попадаем в столь необычную область отрицательных температур. Как мы видели, при наличии 80 возбужденных атомов в системе из 100 атомов температура составляет —0,72; если бы возбужденных атомов было всего 51 (при 49 невозбужденных атомах), ее температура была бы еще более отрицательной, равной —25. Если бы мы рассматривали значительно большие системы, значение отношения числа возбужденных атомов к числу невозбужденных можно было сделать предельно близким к единице. Например, если система состоит из миллиона атомов, то бесконечная температура соответствует равным числам (по 500 000) возбужденных и невозбужденных атомов; возбуждение дополнительно всего лишь одного атома приводит к резкому перепаду температуры от бесконечности до —250 000.

Если обобщить эти рассуждения на случай реальных систем, состоящих из миллиардов атомов, то окажется, что возбуждение всего лишь одного атома после достижения бесконечной положительной температуры переводит систему в состояние с практически беско-



Температура системы, состоящей из 100 атомов, в модельной вселенной зависит от числа возбужденных атомов. Если последних меньше половины, то температура положительна и конечна (в частности, она равна нулю, если возбужденные атомы вообще отсутствуют). Температура становится бесконечно большой, когда число возбужденных атомов точно равно половине. Добавление еще одного возбужденного атома приводит к резкому скачку температуры от бесконечности к —25. (Чем больше атомов насчитывается в системе, тем резче и ближе к минус бесконечности падает температура при добавлении всего одного возбужденного атома сверх половины общего числа атомов.)

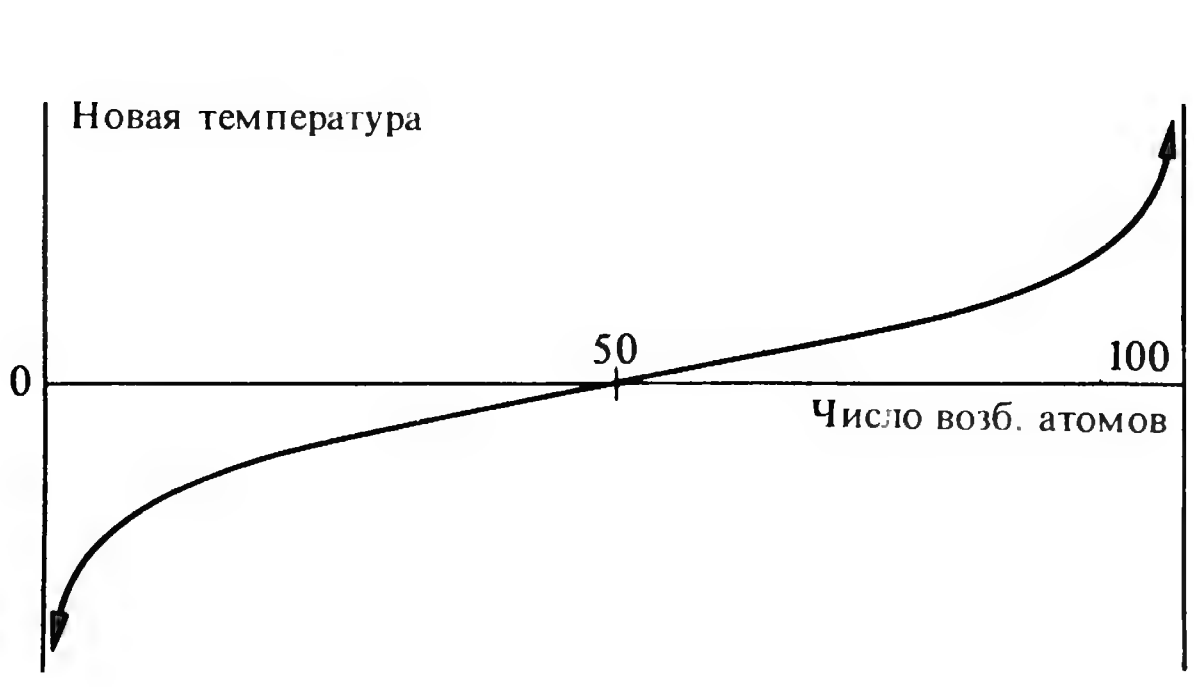
нечной отрицательной температурой. Затем, по мере принудительного пополнения системы энергией и перевода все большего числа атомов в возбужденное состояние, температура *повышается* и стремится к нулю (оставаясь, однако, все время отрицательной). Ход температуры во всем диапазоне изменений[1] числа возбужденных атомов для системы, состоящей из 100 атомов, изображен на приведенном здесь графике.

Заметим, что величина, называемая температурой, испытывает чрезвычайно резкий перепад при переходе отношения числа возбужденных атомов к числу невозбужденных атомов через значение, равное единице. Причина столь резкого перепада лежит в определении температуры как величины, обратной логарифму указанного отношения. Если «переопределить» температуру, введя вместо нее величину, равную (—1/температура), так что

$$\text{Новая температура} = -1/\text{Старая температура} = \ln\left[\frac{\text{Число возбужденных атомов}}{\text{Число невозбужденных атомов}}\right],$$

то этот резкий перепад исчезает. Как видно из нового графика, область «очень холодного» (слева) уходит в минус бесконечность (значению старой температуры, равному нулю, соответствует минус бесконечность для новой температуры); теперь нас уже не должна удивлять недостижимость «абсолютного нуля» температуры. Сообщая системе энергию, мы повышаем новую температуру до значения, равного нулю; числа возбужденных и невозбужденных атомов становятся при этом равными (для старой температуры это соответствовало бесконечно высокому значению). Сообщая системе все больше энергии, мы будем постепенно переводить все большее число атомов в возбужденное состояние, причем новая температура будет плавно, без скачков, возрастать. Наконец, когда все атомы окажутся возбужденными, новая температура станет бесконечно высокой. Отсюда ясно видно, насколько проще было бы новое определение температуры, чем старое. По существу оно естественно возникает в подходе Больцмана к термодинамике; однако мы уже слишком привыкли к старому определению температуры, сложившемуся вследствие нашей повседневной привязанности к узкой области температур вблизи 300 К. Это определение температуры настолько прочно укоренилось, что едва ли возможно (да и целесообразно) отказываться от него и переходить к новому.

Нам осталось разобраться в том, как действует второе начало термодинамики в системах, где искусственными способами созданы отрицательные температуры. Такие системы

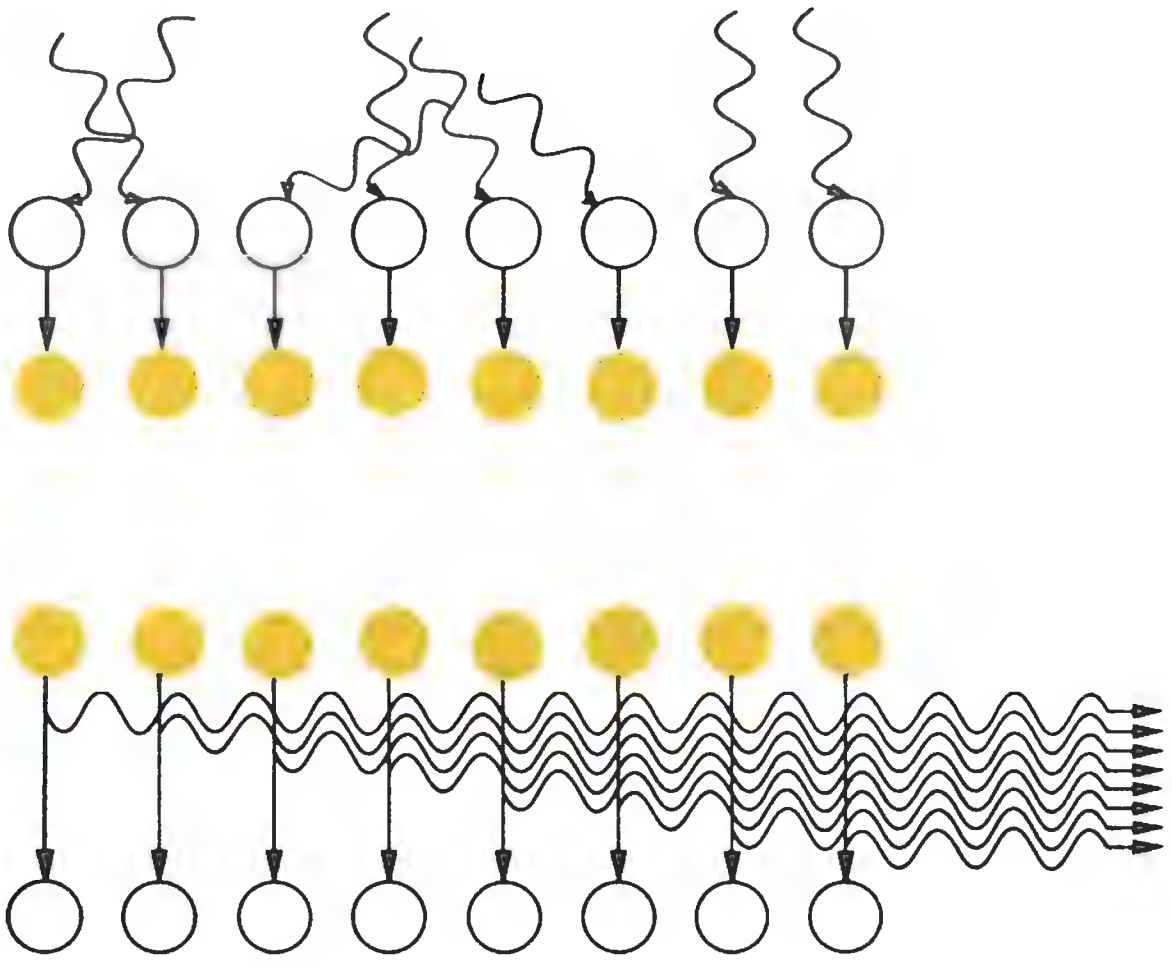


Если определить «новую» температуру так, чтобы она равнялась обратному значению обычной температуры, взятому со знаком минус, то можно добиться плавного (без скачков) изменения температуры от минус бесконечности (это значение можно назвать теперь абсолютным нулем температуры, поскольку оно соответствует полному отсутствию возбужденных атомов) до плюс бесконечности, когда все атомы возбуждены. При этом кривая изменения новой температуры проходит через нулевое значение, соответствующее равным количествам возбужденных и невозбужденных атомов.

[1] В связи с понятием отрицательных абсолютных температур необходимо заметить, что его введение полностью базируется на наличии у данной системы конечного числа уровней энергии и требует выполнения еще ряда условий. — *Прим. перев.*

Можно считать, что луч лазера создается системой с отрицательной температурой. (Лаборатория им. Лоуренса, Беркли, Калифорнийский университет.)

можно специально «приготовить»; разумеется, они не могут находиться в тепловом равновесии с окружающим их пространством, и необходимо принимать определенные меры, чтобы поддерживать их в этом состоянии. К числу систем с отрицательными температурами относятся, например, лазеры (и вообще любые среды, способные не поглощать, а усиливать проходящее излучение. — *Перев.*). Атомы рабочего вещества лазера сначала испытывают возбуждение электронных степеней свободы, затем синхронно (или когерентно) высвобождают свою энергию, создавая интенсивный, когерентный пучок света. Схема, изображенная на рисунке, соответствует описанной ситуации: действительно, в возбужденном состоянии находится большее число атомов, чем в невозбужденном. Поэтому началь-

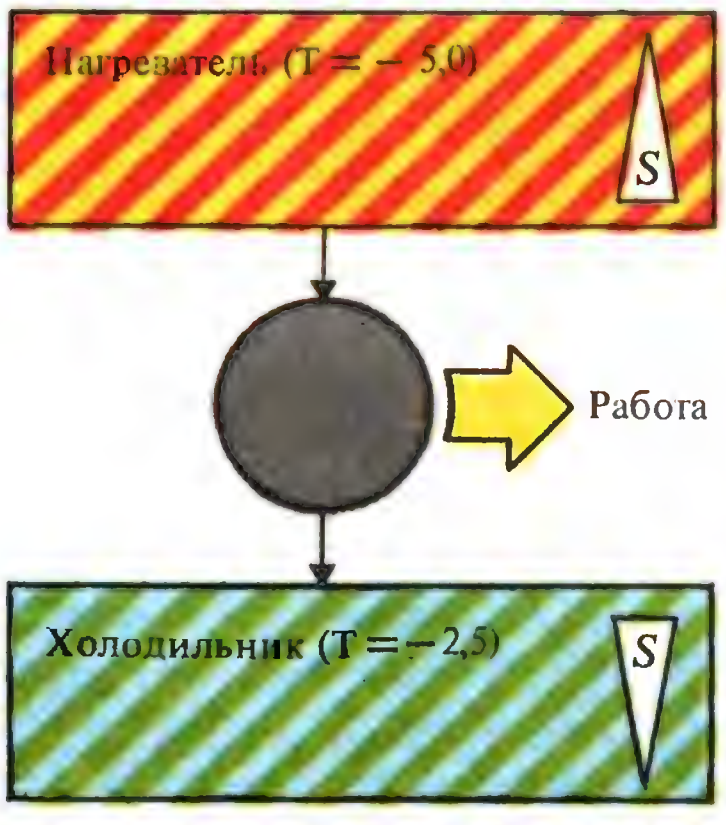


Принцип действия лазера. Свет от источника возбуждения (оптической накачки) возбуждает атомы активной среды, переводя их на верхний уровень энергии. При этом возбуждение затрагивает очень много атомов, и температура системы становится отрицательной. При возвращении одного из атомов в исходное состояние с меньшей энергией испускается один фотон. Этот фотон в свою очередь вынуждает другой атом также испустить фотон той же частоты. Под воздействием этих фотонов третий атом испускает фотон и т. д.; процесс развивается лавинообразно. В результате возникает огромное число фотонов, которые и формируют яркий луч когерентного излучения лазера.

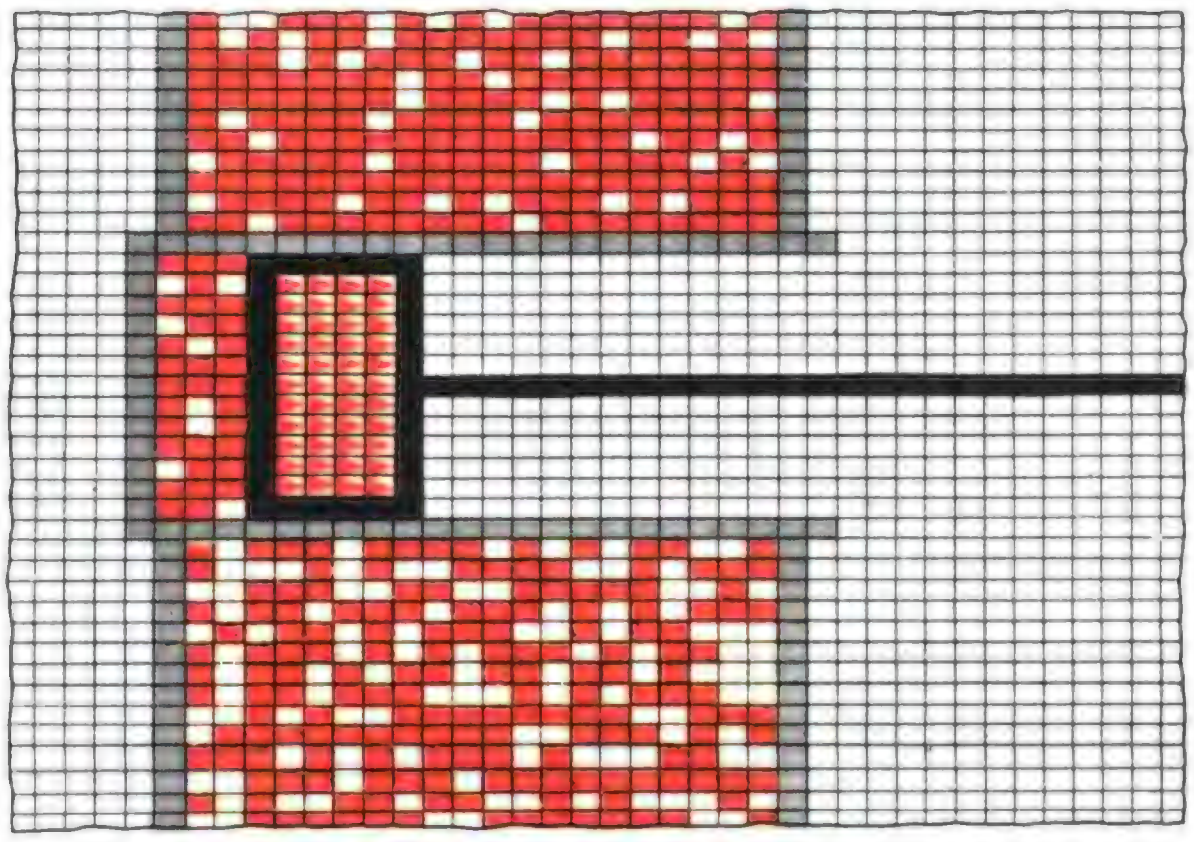
В обычных условиях спины атомных ядер ориентированы случайным образом. Такая конфигурация для углеводорода изображена в верхней части рисунка, где зеленым цветом обозначены протоны (ядра водорода), спины которых ориентированы «вниз», желтым — протоны со спинами, направленными «вверх». (Ядра углерода вообще не обладают спином.) Можно, однако, создать состояние, в котором спины всех ядер водорода повернуты «вниз» (нижняя часть рисунка). Это соответствует переходу ядер в состояние с более высокой энергией во внешнем магнитном поле. Следовательно, в этом случае система ядерных спинов оказывается в состоянии с отрицательной температурой, тогда как остальная часть молекулы по-прежнему остается при температуре, близкой к комнатной.

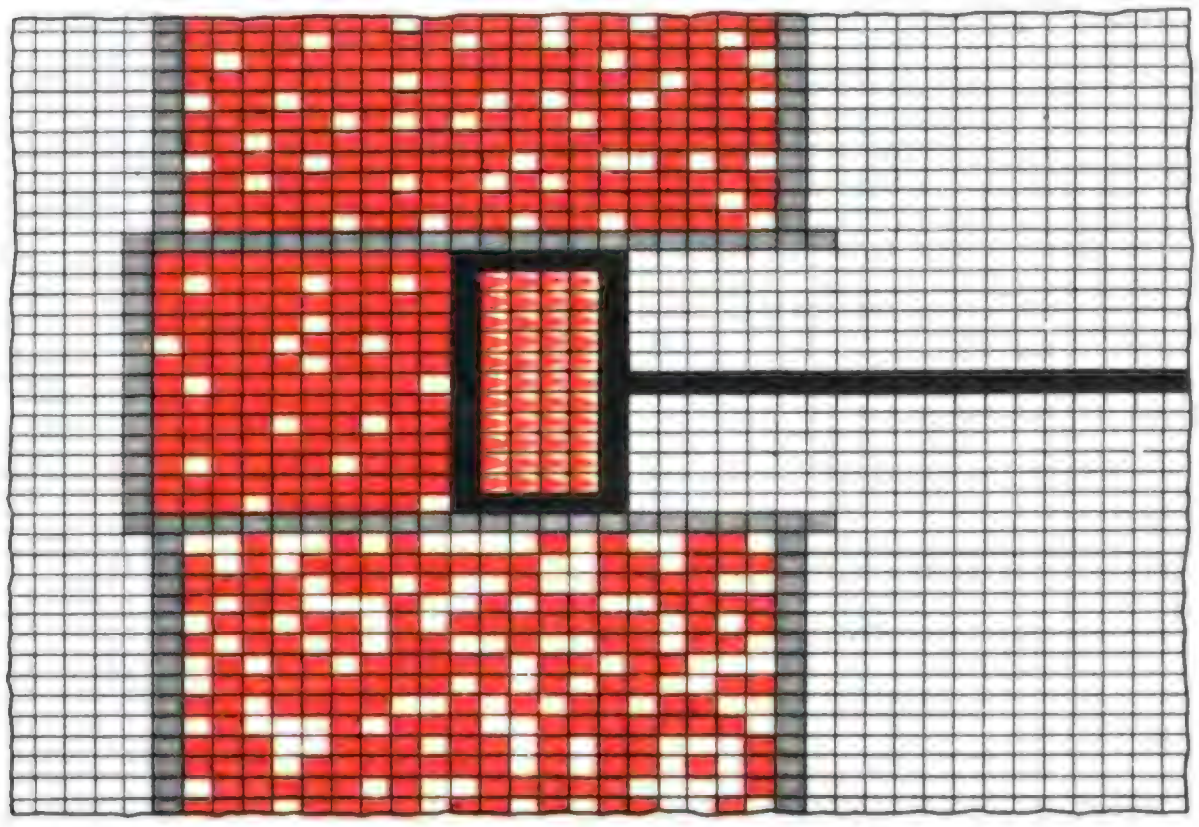
ное состояние лазера данного типа, предшествующее излучению импульса света, описывается отрицательными температурами. Можно было бы также использовать специальные спектроскопические методы для того, чтобы перевести бóльшую часть ядерных спинов в ту из двух возможных ориентаций, которая соответствует состоянию с более высокой энергией; таким способом также можно было бы достичь отрицательных температур. Поскольку система ядерных спинов очень слабо взаимодействует с окружающей вселенной, она может довольно длительное время оставаться в состоянии с отрицательной температурой; энергия будет лишь очень медленно уходить от системы вовне.

Убедившись в том, что состояния с отрицательными температурами действительно могут быть реализованы, подумаем о свойствах тепловых двигателей (или их существенно усложненных аналогов), для которых в качестве тепловых резервуаров (нагревателей и холодильников) могут быть использованы системы с отрицательными температурами. Переход теплоты *к* резервуару, находящемуся при отрицательной температуре, *понижает* энтропию последнего; такой вывод следует из определения энтропии как отношения сообщенного количества теплоты к температуре (с учетом отрицательного знака стоящей в



Изменение энтропии, обусловленное отбором теплоты от горячего тела с отрицательной температурой и передачей ее холодильнику, также находящемуся при отрицательной температуре.



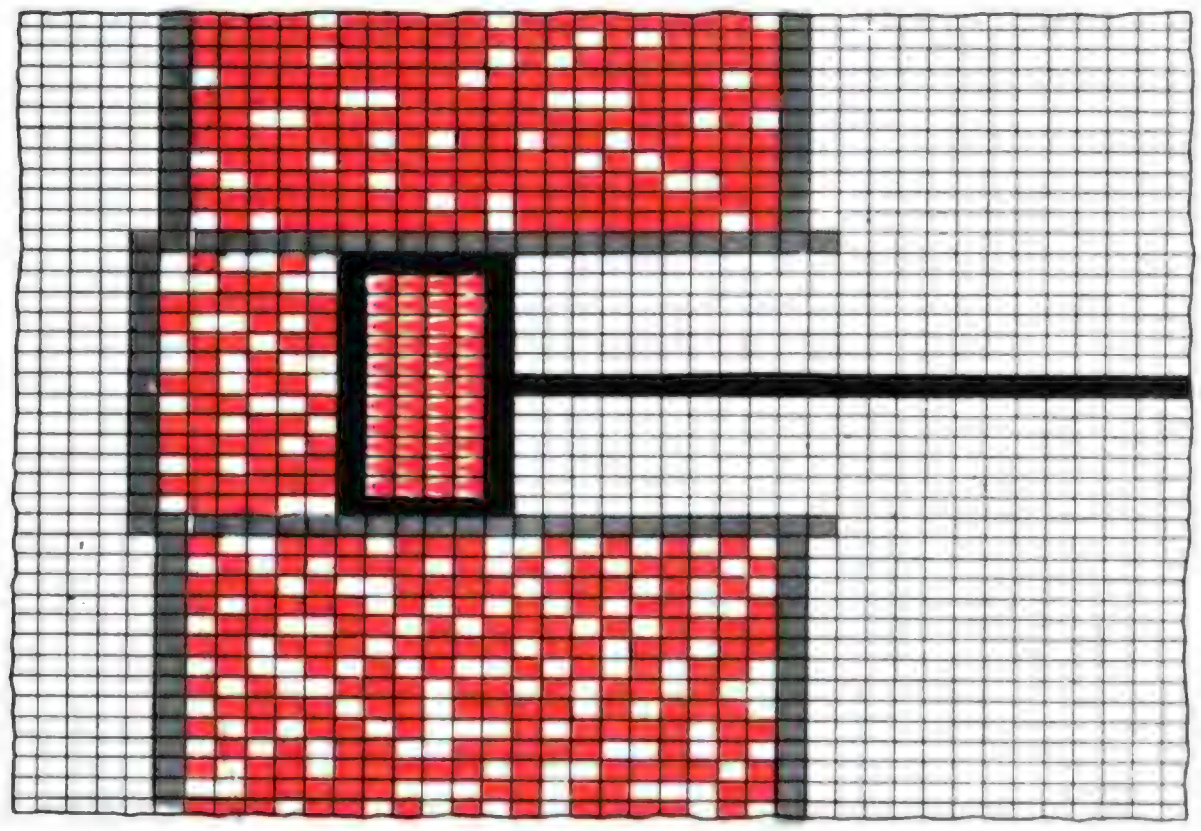


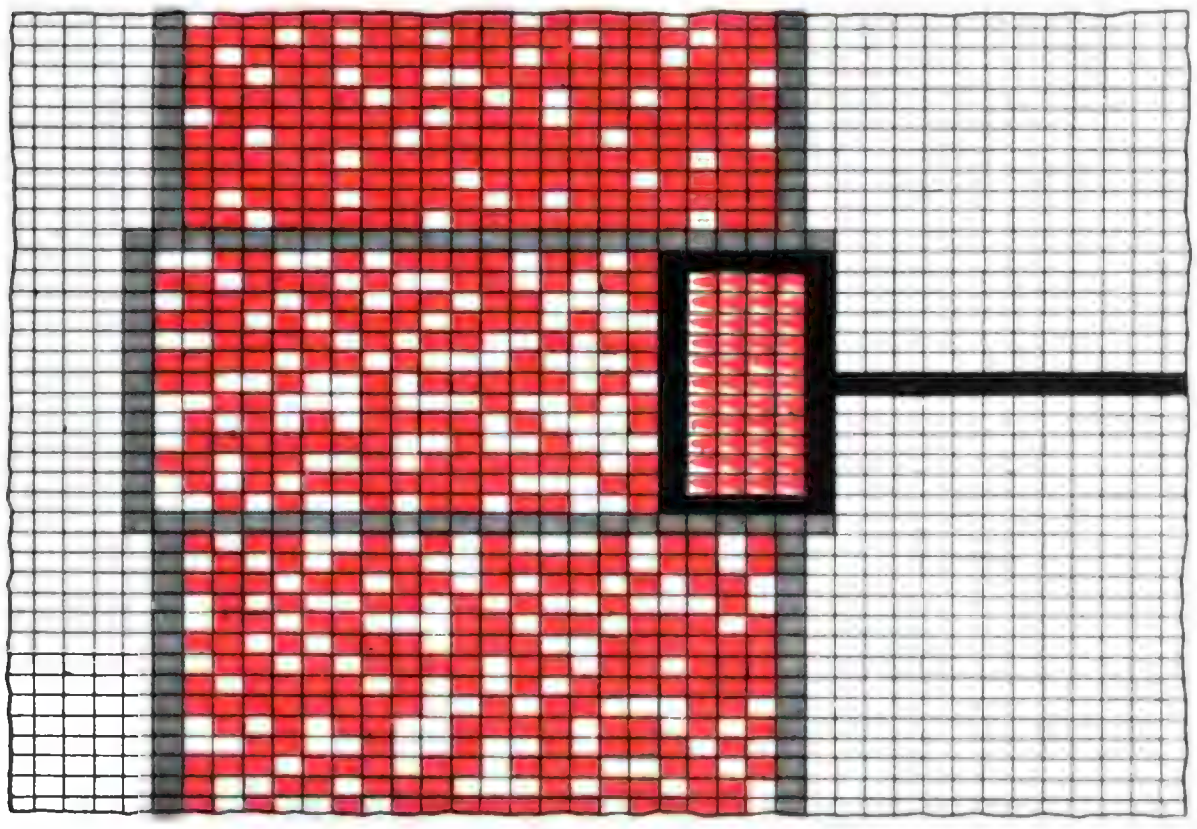
Модель двигателя Карно, работающего между двумя термостатами с отрицательными температурами. При переходе $A \rightarrow B$ атомы газа выталкивают поршень, но благодаря тепловому контакту с нагревателем температура остается неизменной; иными словами, доля возбужденных атомов в течение этого рабочего хода сохраняется без изменений. На адиабатической стадии $B \rightarrow C$ атомы газа в результате совершения работы переходят в невозбужденное состояние. Отношение числа возбужденных атомов к числу невозбужденных снижается до значения, характерного для холодильника, однако все еще превышает единицу. Изотермическая стадия сжатия $C \rightarrow D$ требует совершения работы над двигателем; при этом атомы возбуждаются, однако благодаря тепловому контакту с холодильником указанное отношение не изменяется. На стадии $D \rightarrow A$ в результате совершения работы над газом еще больше атомов переходит в возбужденное состояние, причем отношение числа возбужденных атомов к числу невозбужденных возрастает до значения, характерного для нагревателя.

знаменателе температуры). Как и следовало ожидать, это приводит к некоторым странным эффектам.

Наиболее важное следствие использования систем с отрицательными температурами состоит в нарушении кельвиновской формулировки второго начала термодинамики: теплоту удается теперь полностью преобразовать в работу без каких-либо других изменений. Таким образом, наш старый знакомый Джек Роуг (см. гл. 2) будет оправдан; чтобы убедиться в этом, рассмотрим действие изображенного здесь двигателя.

Предположим, что холодильник обладает меньшей (по абсолютной величине) отрицательной температурой, чем нагреватель; для определенности положим ее равной $-2{,}5$ в некоторых безразмерных единицах. Нагреватель (по определению более горячий тепловой резервуар) обладает соответственно большей отрицательной температурой (равной для определенности -5 в тех же единицах). Тогда действие теплового двигателя, изображенного на последнем рисунке, можно представить следующим образом. Сначала теплота отбирается у нагревателя, причем его энтропия повышается на величину [Отобранное количество теплоты/5,0]. Часть отобранной энергии преобразуется в работу, а остальная часть сбрасывается в холодильник. При этом энтропия холодильника *понижается* на величину [Отданное количество теплоты/2,5]. Предположим далее, что холодильнику вообще не отдается *никакой* энергии в форме теплоты. Тогда результирующее изменение энтропии всей Вселенной все равно остается *положительным* вследствие уже совершившегося процесса отбора теплоты у нагревателя. Это естественный процесс, в котором соблюдается принцип возрастания энтропии. Более того, теперь можно было бы вообще обойтись без





холодильника, поскольку уже нет необходимости в отдаче ему части теплоты. Двигатель стал, таким образом, антикельвиновским[1].

Этот вывод столь важен, что следует более тщательно разобраться в осуществимости подобного устройства. Действительно, с его участием принцип возрастания энтропии, очевидно, пришел в противоречие со вторым началом термодинамики — тем обобщением огромного опыта, сжатая формулировка которого и воплощена в этом принципе. Чтобы понять сказанное, рассмотрим явления, происходящие в модельной вселенной. В нагревателе, находящемся при температуре —5,0, из каждых 100 атомов 55 пребывают в возбужденном состоянии. Указанной пропорции возбужденных атомов соответствует некоторая величина энтропии, зависящая от того, насколько демон в состоянии распорядиться этими атомами. Если некоторые атомы выбывают из числа возбужденных, демон приобретает *больше* возможностей для своих операций. Напомним, что еще в гл. 4 (рисунок на с. 75) мы убедились в том, что если возбуждено более половины всех атомов, свобода действий демона возрастает по мере перехода атомов из возбужденного состояния в невозбужденное. Поэтому уменьшение числа возбужденных атомов в термостате (правда, оно попрежнему превосходит число невозбужденных атомов. — *Перев.*) соответствует увеличению хаоса в нем.

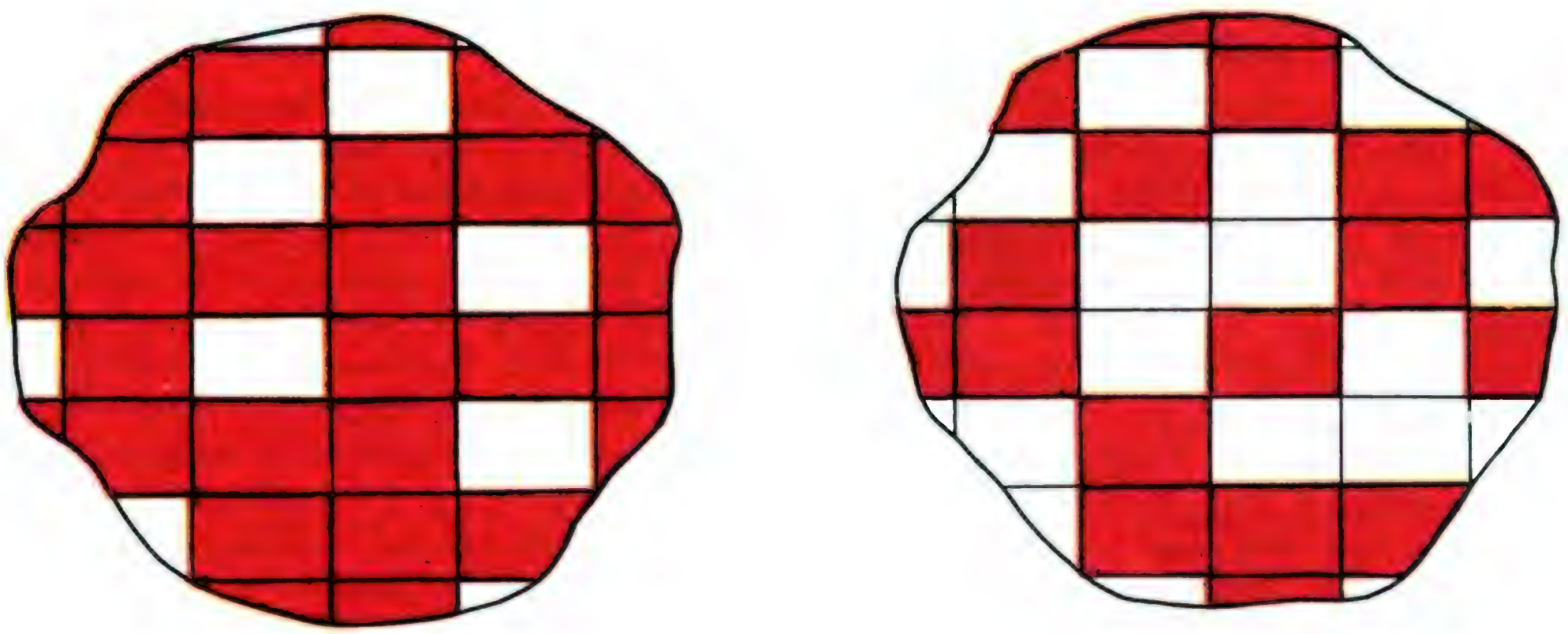
---

[1] Для полноты следует заметить, что «необычные» системы, находящиеся при отрицательных температурах и противоречащие формулировке Кельвина, обладают зато другим «дополнительным» свойством: в них — в отличие от обычных систем — *невозможно* полностью преобразовать *работу* в *теплоту* без изменений в окружающих систему телах. — *Прим. перев.*

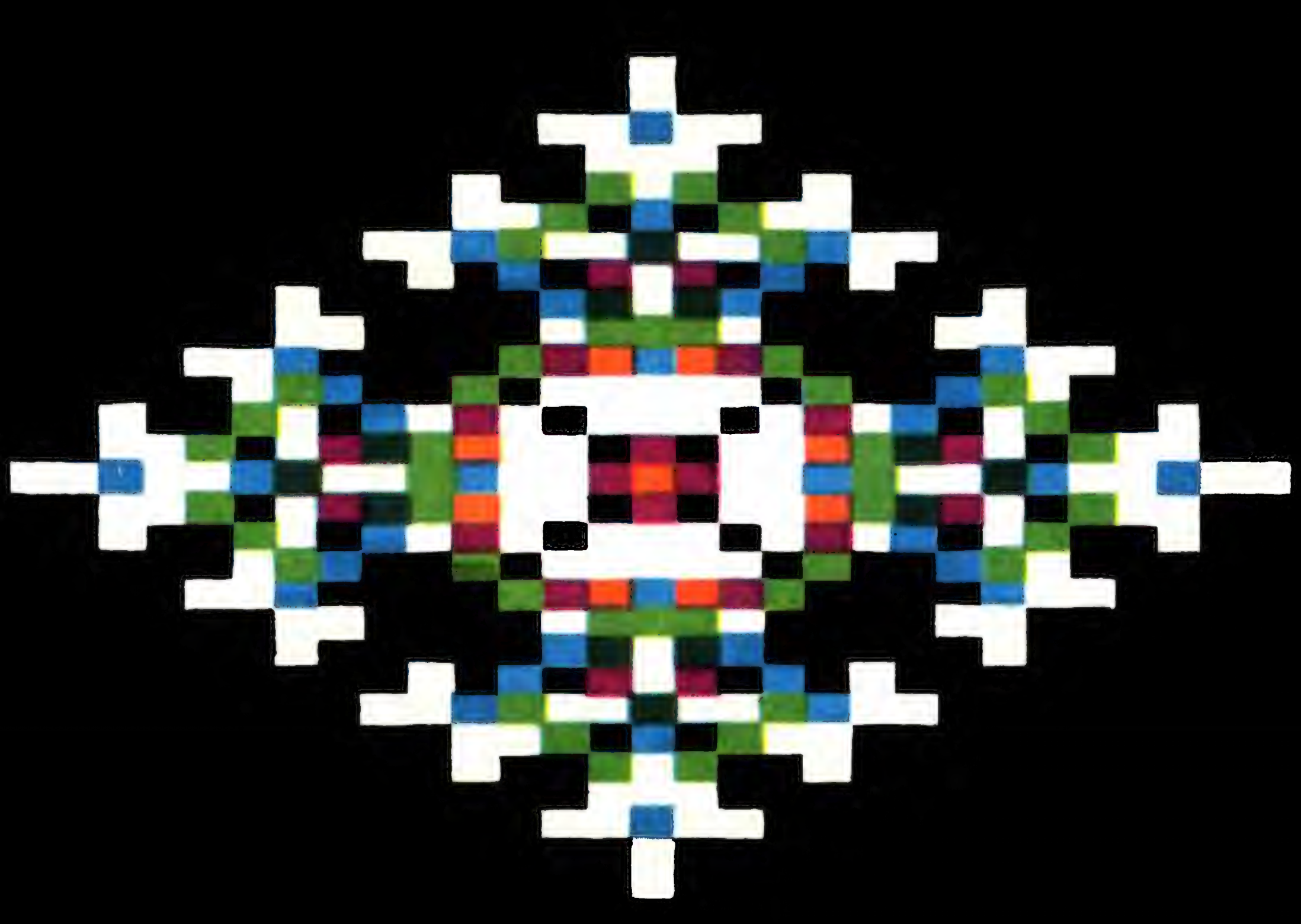
Из проведенного рассуждения следует важный вывод о том, что второе начало термодинамики породило еще более общий и универсальный принцип — принцип возрастания энтропии. Действительно, этот принцип имеет, очевидно, более широкую область применимости, чем то обобщение опыта, на котором он первоначально основывался. Разумеется, Кельвин не имел дела с системами, обладающими отрицательными температурами, и потому можно предположить, что принадлежащие ему и Клаузиусу формулировки второго начала термодинамики отражают лишь часть существующих на практике возможностей. Если бы системы с отрицательными температурами были столь же распространены, как и обычные системы, формулировка второго начала должна была бы состоять из двух частей. Пока люди еще не научились работать в этой «зазеркальной» области преобразования теплоты в работу; можно, однако, предполагать, что явления будут происходить в ней именно так, как было описано выше.

Вперед — к описанию жизни

Мы совершили путешествие в область мрачного и холодного покоя, где известные физические законы практически перестают действовать. Мы побывали и в области испепеляющего жара, где стирается различие между веществом и излучением. Нам довелось познакомиться с новой областью термодинамики, где властвуют отрицательные температуры, обещающие пополнить наш опыт. Мы убедились в том, что хаос можно использовать для того, чтобы воспрепятствовать естественному ходу процессов в физических системах (образно говоря, оказалось, что шум может породить тишину). В дальнейшем мы постараемся плодотворно использовать эти конструктивные возможности хаоса и увидим, как хаос может приводить к явлениям, на первый взгляд противоречащим законам природы, — в частности он обусловливает самое удивительное и, казалось бы, «противоестественное» явление — жизнь.



Слева изображен фрагмент системы с очень большой (по абсолютной величине) отрицательной температурой; при этом ввиду малого числа невозбужденных атомов (незакрашенные прямоугольники) возможности перераспределения состояний возбуждения весьма ограниченны. Справа изображена та же система после того, как некоторые атомы перестали быть возбужденными; теперь возможности для перераспределения состояний возбуждения существенно увеличились, а потому энтропия возросла (несмотря на то, что энергия теперь понизилась по сравнению с начальным состоянием).



СОЗИДАТЕЛЬНЫЙ ХАОС

8

Противоестественное может возникать в ходе естественных процессов. Если мы сумеем осуществлять один процесс за другим, то, скажем, первый из них может быть *созидательным,* приводя к локальному понижению энтропии (именно это происходит при охлаждении объекта до температуры более низкой, чем температура окружающего пространства). Однако одновременно где-либо должен происходить другой процесс (неразрывно связанный с первым), в ходе которого возникает по крайней мере такое же количество энтропии, чем компенсируется ее уменьшение. Таким процессом может быть, например, сгорание топлива на электростанции, которая питает энергией холодильник, используемый для охлаждения. Возможны *локальные уменьшения* хаоса, которые воспринимаются как появление определенной структуры; однако они неизменно сопровождаются соответствующим увеличением хаоса где-либо в другом месте.

Ранее мы познакомились с простыми примерами возникновения структуры. Например, охлаждение объекта уменьшает интенсивность теплового движения составляющих его частиц, способствуя появлению упорядоченности. Далее мы увидим, что сложные и тонкие структуры, характерные для самого явления жизни, также могут возникать при условии, что какая-либо другая часть Вселенной ввергается при этом в «компенсирующий» хаос. Именно так открывается истинная роль хаоса. Он перестает быть орудием слепого и бесцельного рассеяния энергии, проявляя себя как созидательное начало, обусловливающее зарождение самого человеческого сознания. Это знаменует наивысшее проявление идеи парового двигателя. Итак, мы вплотную подошли к тому, чтобы воздать должное вырождению и рассеянию.

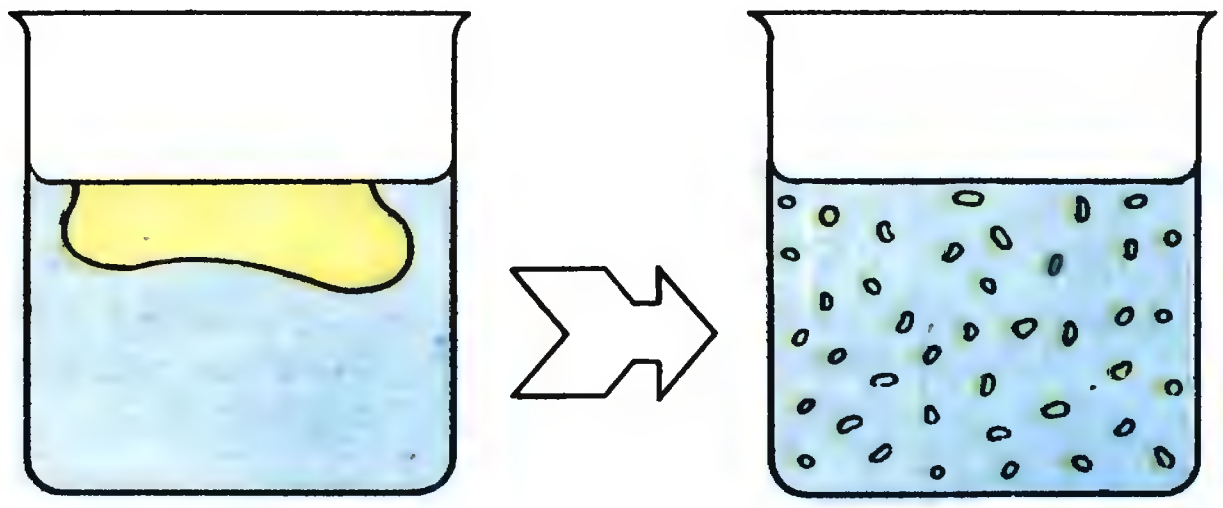
Возникновение сложных структур

Как обычно, начнем с очень простого примера, так как именно такие примеры позволяют глубже понять законы природы. Почему, например, капля масла не растекается по воде и не растворяется в ней, как это происходит с каплей чернил? Какой процесс при этом вступает в силу, препятствуя естественному стремлению вещества (и энергии) к рассеянию?

Оказывается, что ограничением в данном случае служит именно тенденция к возникновению хаоса! Еще раз подчеркнем, что только хаос «решает», какой процесс должен происходить, так что иногда *кажущееся* отсутствие рассеяния как раз и служит его замаскированным проявлением.

На первый взгляд представляется очевидным (однако, как вскоре будет доказано, совершенно ошибочно), что растекание молекул масла по окружающей каплю воде соответствует рассеянию частиц. Отсюда мы могли бы заключить, что такое растекание увеличивает энтропию Вселенной, поскольку в результате мир становится более хаотическим и беспорядочным. Допустим на время, что это действительно так, — тем интереснее постепенно обнаруживать нечто новое, убеждаясь в необходимости осмотрительного подхода к трактовке явлений.

Рассеяние частиц может сопровождаться рассеянием энергии; это может послужить еше одной причиной результирующего изменения энтропии Вселенной. Чтобы выяснить, чему соответствует рассеяние энергии капли — повышению или понижению энтропии, нужно знать, поглощается или высвобождается энергия капли по мере ее предполагаемого растекания по воде. Чтобы обеспечить возможность растворения масла в воде, энергия



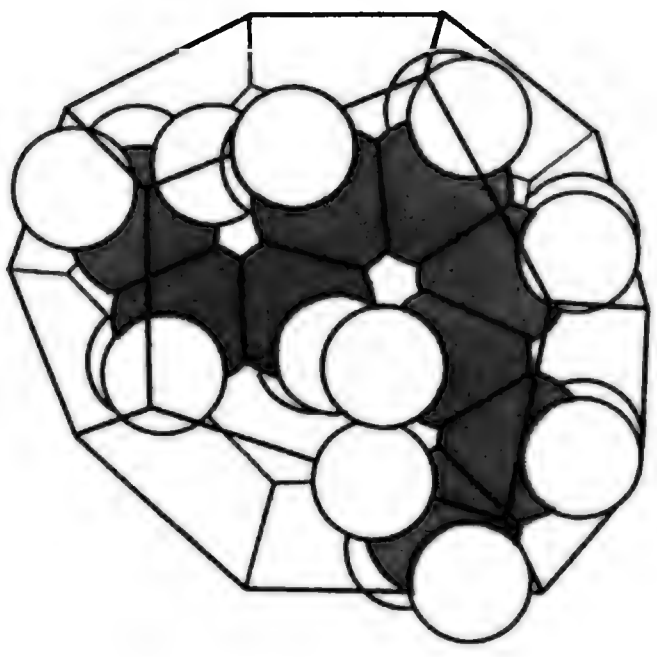
На первый, поверхностный, взгляд распад капли масла на множество капелек (т. е. ее растворение) воспринимается как проявление тенденции к рассеянию, т. е. как естественный, спонтанный процесс.

должна была бы втекать в каплю в виде теплоты. Это связано с тем, что с энергетической точки зрения менее выгодно, когда молекулы масла находятся в окружении молекул воды, а не в окружении подобных себе молекул. В подобных ситуациях энтропия части мира, окружающей сосуд, понижается вследствие уменьшения интенсивности теплового движения в ней. Казалось бы, возможна и другая ситуация: по мере растворения масла в воде энергия высвобождается, и в ходе такого (гипотетического) процесса происходит нагревание окружающей сосуд среды. Этому соответствует переход молекул масла в энергетически более выгодную конфигурацию, чем до растворения. При таком ходе процесса энтропия внешней (по отношению к сосуду) части мира возрастает, поскольку интенсивность теплового движения в ней усиливается.

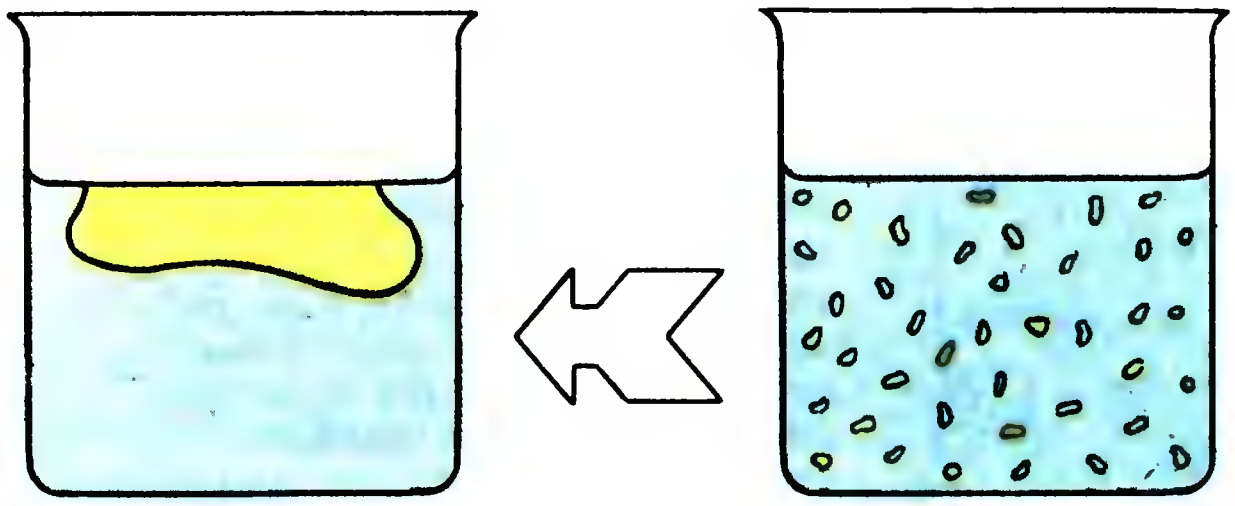
Вторую из двух описанных возможностей осмыслить несколько труднее, чем первую, ибо здесь на первый взгляд оказывается *два* положительных вклада в изменение энтропии. Однако на практике никогда не наблюдается растворения масла в воде. Энтропия системы масло — вода возрастает по мере растворения масла, и энтропия окружения также возрастает, так как оно получает приток энергии. Тогда может показаться, что направление спонтанного изменения должно быть таким, чтобы происходило растворение масла: ведь кажется, что именно в этом случае возрастает суммарная энтропия системы и окружающей среды. Тем не менее масло (даже такая его разновидность, которая при растворении выделяла бы энергию) не растворяется в воде, в чем мы всегда убеждаемся экспериментально. Что же мы упустили из виду, рассуждая таким образом?

Мы забыли учесть роль воды — растворителя, «безмолвного фона», на котором развертываются все события. Как это часто бывает, мы пренебрегли очевидным и на первый взгляд малозначащим фактором, тогда как именно он играет решающую роль.

Рассмотрим процесс растворения более подробно и попытаемся выяснить, что происходит с водой по мере того, как молекулы масла покидают каплю. При этом их окружают молекулы воды так, что каждая молекула попадает в своеобразную «ловушку» (называемую структурированной или *льдообразной* областью. — *Перев.*); эти ловушки и образуют *структуры.* Существование подобных структур означает, что молекулы воды приобретают *более высокую степень организации* в том случае, если среди них находятся молекулы масла. Эти невидимые молекулярные структуры увеличивают степень упорядоченности в мире.



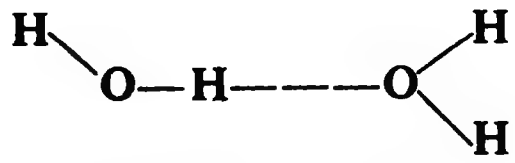
Когда молекула углеводорода окружена молекулами воды, последние образуют вокруг нее своеобразную «ловушку»; следовательно, молекулам воды приходится приобретать более высокую степень упорядоченности (создавать структуру), чем в отсутствие молекулы углеводорода.



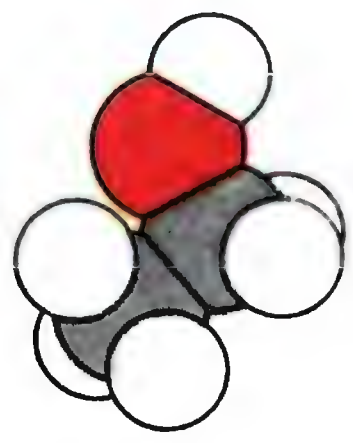
Внимательное изучение показывает, что процесс слияния капелек и молекул масла в одну каплю как раз и является естественным процессом, реализующим тенденцию к рассеянию.

Именно эта роль невидимого и, как правило, не учитываемого фона (растворителя) дает ключ к объяснению общеизвестного экспериментального факта: нерастворимости масла в воде. Уменьшение степени беспорядка, сопровождающее образование структуры, соответствует значительному уменьшению энтропии. Последнее превосходит по величине не только возрастание энтропии, вызванное физическим рассеянием частиц (их пространственным разъединением, или диспергированием), но и то (гипотетическое) возрастание энтропии окружающей среды, которое было бы обусловлено переходом в нее высвободившейся энергии. Таким образом, направлением естественного изменения является переход от отдельных диспергированных молекул масла к капле; растворение же капли масла — это противоестественный процесс. Чтобы добиться такого растворения, необходимо совершить работу (что происходит, например, при взбивании и размешивании); таким образом, приготовление некоторых соусов в кулинарии служит еще одним примером всесилия второго начала термодинамики.

Заметим, что в процессе приготовления коктейля «мартини» (смеси спирта с водой. — *Перев.*) жиры (масло и т. д.) не используются. Предположим, что мы избрали самый прямой путь смешивания, влив чистый спирт (этанол с химической формулой CH_3CH_2OH) в воду. Если бы молекулы спирта вели себя в точности подобно молекулам масла, то они собрались бы в каплю, и смесь стала бы маслянистой. Однако молекулы спирта отличаются от молекул масла. Наряду с небольшим углеводородным «скелетом» (который в основном и составляет молекулу масла, насчитывающую в среднем около десяти атомов углерода в цепочке), молекула спирта содержит еще и атом кислорода (на рисунке он изображен красным кружочком). В этом смысле молекула спирта весьма сходна с молекулой воды. Молекулы воды соединяются друг с другом посредством *водородной связи*, в которой лишенный своего электрона атом водорода (протон) располагается между атомами кислорода, принадлежащими различным молекулам и обильно снабженными электронами. В итоге возникают структуры вида



Подобный тип связи образуется также между молекулами спирта и молекулами воды. Поскольку кислородный конец молекулы спирта по своей структуре значительно больше напоминает молекулу воды, чем любая часть молекулы масла, молекула спирта с большей



Молекула этанола по структуре напоминает углеводородную цепь, которая с одного конца «опалена» кислородом и потому этот конец молекулы имеет сходство с водой.

легкостью занимает свое место в водном окружении, не приводя к образованию большого количества молекулярных структур в воде. Поэтому при растворении спирта в воде степень упорядоченности структуры воды возрастает значительно меньше; тем самым баланс изменений энтропии делает более предпочтительным именно процесс растворения. По этой причине спирт хорошо смешивается с водой, и «мартини» получается прозрачным. Когда вам придется посмотреть на «мартини», вспомните, что его прозрачностью мы обязаны второму началу термодинамики.

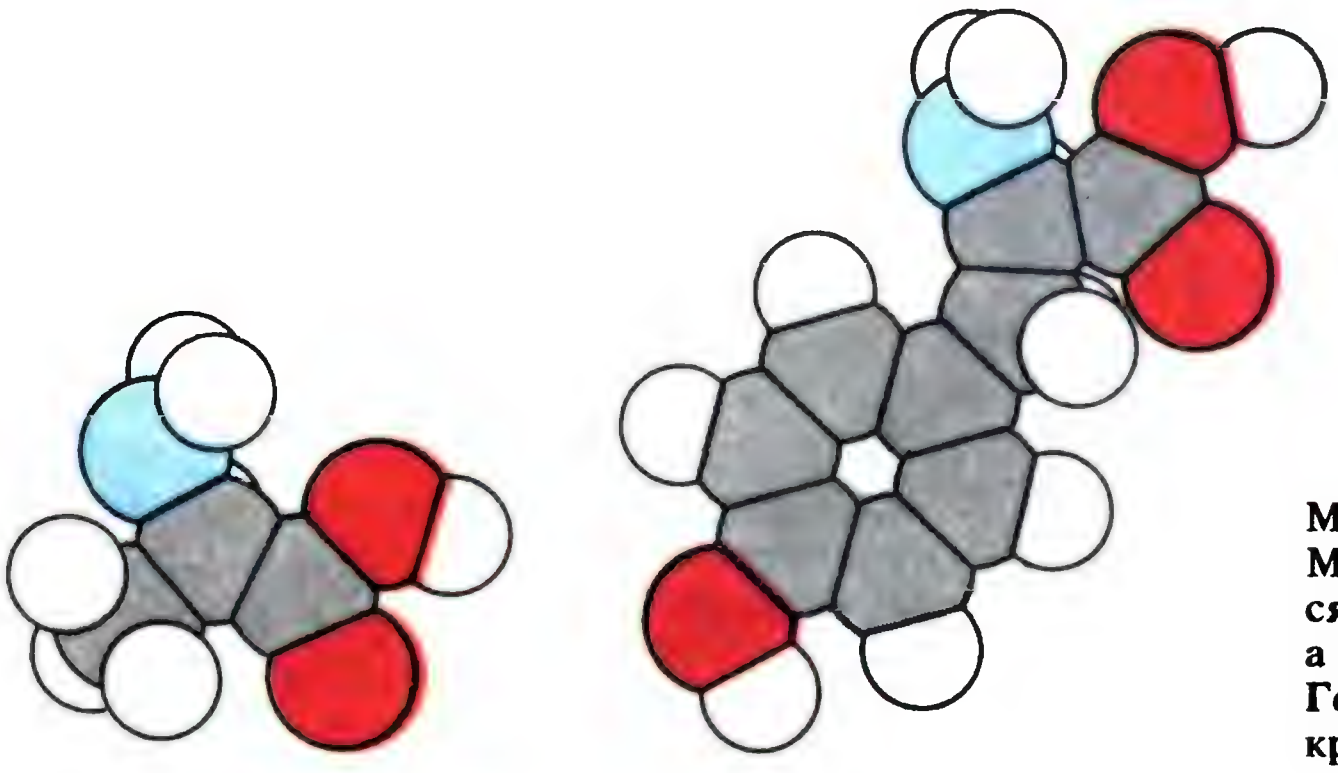
Явление *кажущегося* преодоления хаоса при собирании масла в каплю называется *гидрофобным эффектом*. Аналогичное явление обнаруживается и в молекулах, определяющих процессы в живой материи, — в так называемых *белках*. Рассмотрим далее, каким образом хаос приводит к образованию этих в высшей степени упорядоченных форм и структур.

Белки

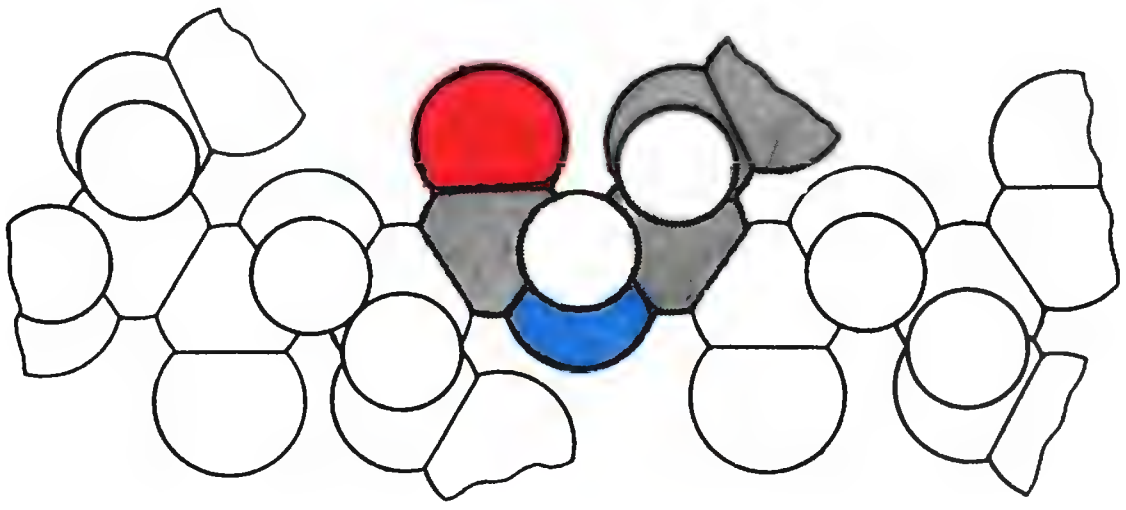
Молекула белка представляет собой цепочку, состоящую из *аминокислот* — небольших органических молекул, каждая из которых содержит группы атомов углерода, кислорода и азота и отличается лишь их числом. (Вообще говоря, атом углерода не обязательно должен быть связан с атомом азота и группой COOH, но в аминокислотах, составляющих белок, дело обстоит именно так, и мы будем рассматривать только такой случай). Аминокислоты получили свое название потому, что группа NH_2 называется в органической химии *аминогруппой*, а соединения, содержащие группу COOH (карбоксильную группу), ведут себя подобно кислотам. В природе существует двадцать естественных разновидностей аминокислот, которые могут соединяться друг с другом в любой комбинации, так что число образуемых ими молекул белка практически не ограниченно. Двенадцать из этих аминокислот вырабатываются в организме человека, а остальные восемь должны поступать в него с пищей и потому называются *незаменимыми*.

Связь между двумя соседними аминокислотными остатками в молекуле белка называется *пептидной* связью; она условно изображена на приведенном здесь рисунке. *Первичная* структура белка определяется последовательностью содержащихся в нем аминокислот, число которых в цепочке может достигать нескольких сотен. Например, цепочки, образующие молекулу гемоглобина, содержат около 145 аминокислотных остатков каждая, причем в молекулу входит четыре таких цепочки. Сказанное позволяет представить всю сложность строения и свойств белков.

Последовательность аминокислотных остатков называется *пептидной цепочкой*. Она свернута в так называемую *альфа-спираль*; это в основном обусловлено взаимодействиями между атомами кислорода и азота, находящимися на пептидных связях. Вспомним, что молекулы воды удерживаются вместе посредством водородной связи. Аналогично атом водорода,



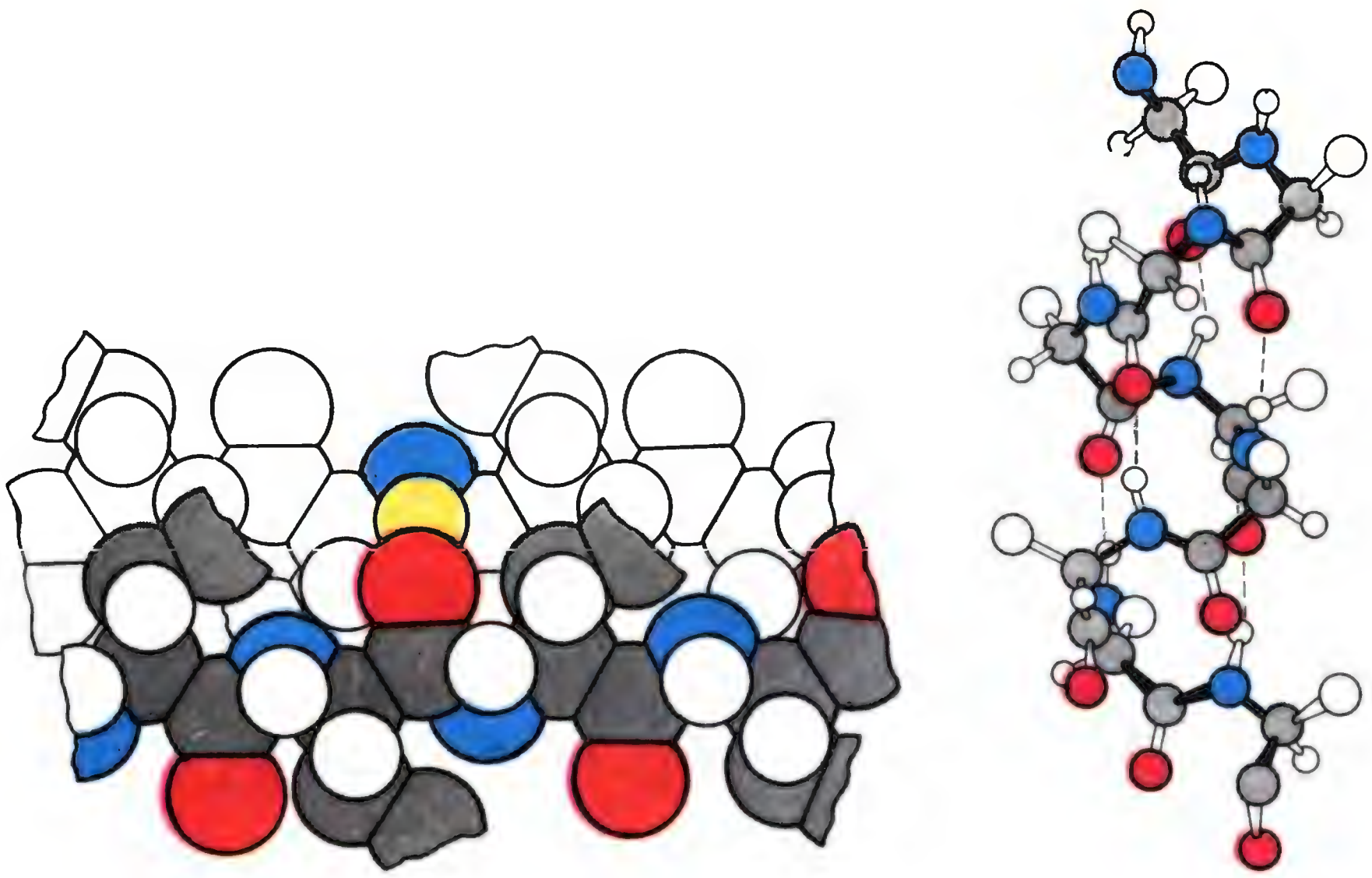
Молекулы двух аминокислот. Меньшая из молекул называется аланин (обозначается Ала), а большая — Тирозин (Тир). Голубой цвет — атомы азота, красный — кислорода.



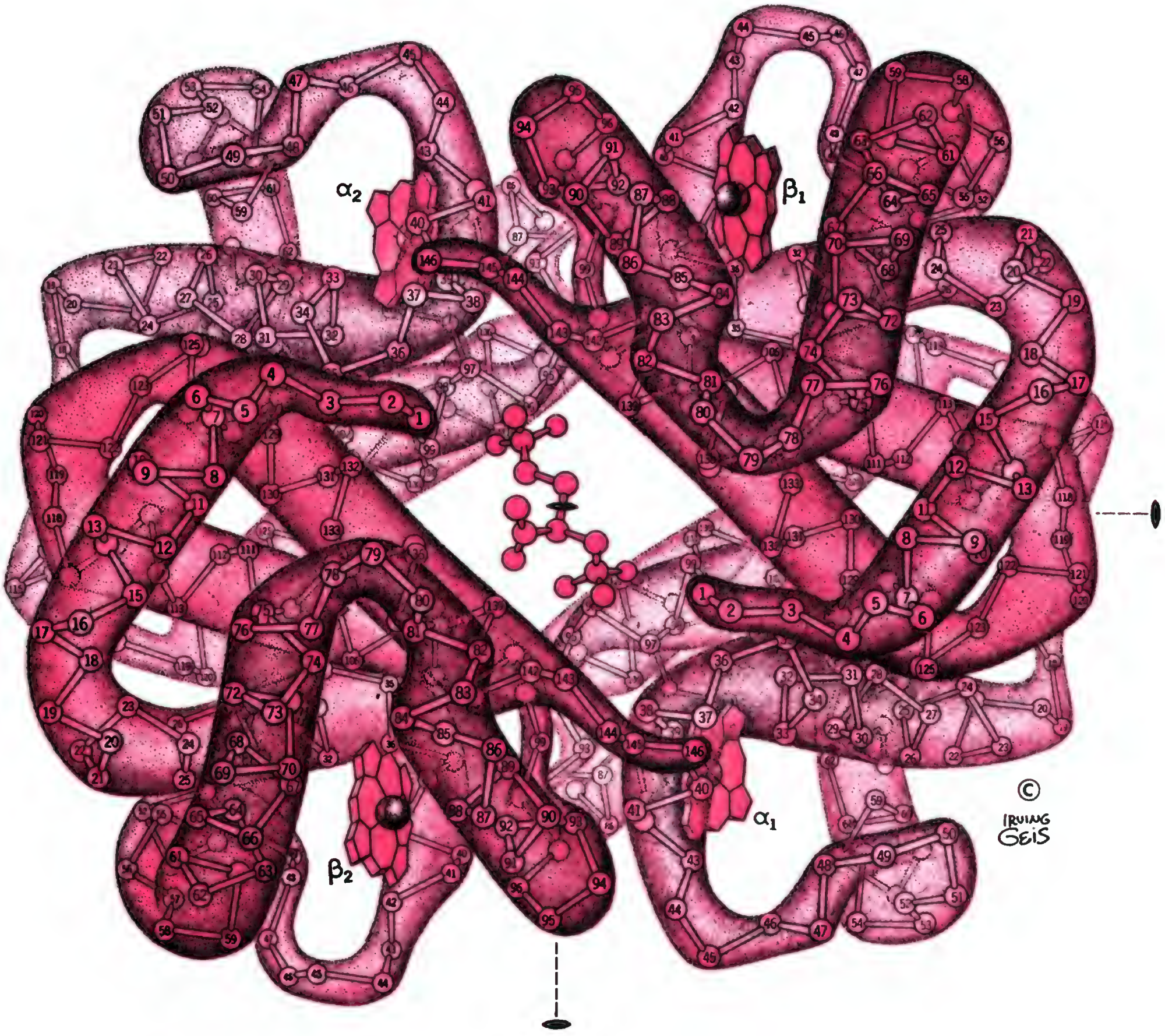
Одна из пептидных связей в полипептидной цепочке — молекуле белка. Эта связь, имеющая структуру —CO—NH—, существует между каждой парой соседних пептидных (аминокислотных) остатков вдоль всей цепочки.

связанный с атомом азота в пределах аминогруппы, обеспечивает ее соединение с атомом кислорода, принадлежащим группе COOH. Образующаяся таким образом связь N — N...O аналогична связи O—H...O между молекулами воды. Эта связь достаточно сильна, чтобы установить периодическое чередование пептидных связей, создающих альфа-спиральную структуру (называемую иногда конформацией, или *вторичной* структурой. — *Перев.*).

Здесь мы впервые встречаемся с проявлением созидательной силы хаоса в молекулах, играющих существенную роль в биохимических реакциях. (Другой пример такого рода скрыт в формировании самой полипептидной цепочки, к которому мы еще вернемся.) Альфа-спираль более «выгодна», чем чисто случайное расположение цепочек, поскольку она соответствует более *хаотическому* состоянию Вселенной. Разумеется, благодаря большей степени упорядоченности спиральной конфигурации пептидных связей молекула белка сама по себе *менее хаотична*, однако при образовании такой альфа-спирали мир в целом становится *более хаотичным*, так как при формировании водородной связи происходит выделение энергии в окружающую молекулу среду. Конкуренция этих факторов решается в пользу рассеяния энергии, а не в пользу установления хаоса в разупорядоченной це-



Водородная связь —N—H...O—C— может возникать между пептидными связями, расположенными в различных участках пептидной цепочки; на рисунке слева водородная связь изображена желтым цветом. Благодаря многочисленным водородным связям цепочка изгибается и сворачивается в так называемую альфа-спираль (справа).



Четыре полипептидные цепи, каждая из которых обвивается вокруг атома железа, образуют вместе молекулу гемоглобина. (Рисунок И. Гейса; взят из книги: Cantor C. R., Schimmel P. R. Biophysical Chemistry, Part I, The Conformation of Biological Macromolecules. — W. H. Freeman and Company.)

почке. Итак, если спираль образуется, мир в целом становится менее упорядоченным, чем в случае, если бы этого не происходило.

Молекулы большинства белков не обладают формой длинных цилиндров, соответствующей альфа-спирали; на рисунке показано, что четыре «нити» (или цепи), составляющие молекулу гемоглобина, изгибаются и перекручиваются, несколько напоминая смятую соломинку для коктейля. Такая конфигурация кажется весьма хаотической, однако это не более чем очередное заблуждение: «смятая соломинка» — это по существу еще одна «проделка» хаоса, выполненная с большой точностью. Здесь следует видеть не столько случайное проявление «сползания к хаосу», сколько возникновение строго упорядоченной формы. Хотя на первый взгляд любая из цепочек, входящих в молекулу гемоглобина, может показаться беспорядочным нагромождением атомов, точное повторение ее формы в миллиардах молекул ясно указывает на наличие упорядочения. Среди миллиарда реальных смятых соломинок для коктейля не найдется и двух одинаковых, и потому они не упорядочены; если же взять миллиард молекул гемоглобина, то все они окажутся вполне идентичными друг другу; поэтому такие молекулы, безусловно, упорядоченны.

Третичная структура молекулы белка (или *глобула. — Перев.*), иначе говоря, точная форма, в которую сворачивается, изгибается или сминается альфа-спираль при выполнении той или иной функциональной роли, определяется взаимодействиями между различными частями цепочки. Одно из важнейших взаимодействий реализуется при установлении водородной связи между пептидными группами в различных частях альфа-спирали; именно благодаря этим связям спираль может изгибаться и скручиваться. Определенную роль играет и взаимодействие между электрическими зарядами в различных частях спирали (напомним, что одноименные заряды отталкиваются, а разноименные — притягиваются). Если под влиянием этого взаимодействия спираль изгибается, то энергия выделяется, уходя в окружающее пространство. При этом новая, изогнутая форма как бы «замораживается», поскольку маловероятно, чтобы рассеянная во внешнем пространстве энергия вернулась вновь к спирали (это возможно лишь в том случае, если вокруг рассеяно очень много энергии, как, например, при варке куриного яйца). В процессе варки яйца атомы, составляющие альфа-спираль, получают так много энергии, что в результате их колебаний разрушается как третичная, так и вторичная структура белка. На молекулярном уровне процессу варки яйца соответствует раскручивание и распрямление сложно деформированной спирали (происходит так называемая *денатурация* белка. — *Перев.*).

Однако мы сосредоточим внимание на гидрофобном взаимодействии, поскольку именно оно играет решающую роль в установлении и поддержании третичной структуры белков, обеспечивая ту «тонкую регулировку» их формы, которая позволяет белкам выполнять их специфическую роль. Это взаимодействие (способствующее образованию капли масла в воде) имеет важное значение в процессе образования белков, поскольку многие аминокислотные остатки включают массивные углеводородные части, которые, подобно молекулам масла, частично определяют их поведение. Возвращаясь к проведенным ранее рассуждениям, можно заключить, что молекулы воды должны были создавать своего рода «ловушки» для маслоподобных молекул, если бы последние поодиночке циркулировали между ними. Образование таких структур из молекул воды соответствовало бы значительному уменьшению энтропии; поэтому направление естественного изменения для этих маслоподобных частей молекул соответствует тому, что они остаются глубоко скрытыми в молекулах белка, избегая контактов с молекулами окружающей воды. Если дело действительно обстоит так, что «более маслоподобные» части молекул прячутся внутри, а «менее маслоподобные» (более водоподобные) части молекул обращены к воде, то молекулы воды значительно легче образуют с ними соответствующие структуры. В результате белковая спираль вынуждена переходить в такое состояние, в котором водоподобные (гидрофильные) части пептидных групп располагаются на поверхности, а углеводородные (гидрофобные) — внутри молекулы. Таким образом, можно сказать, что энтропия изгибает и мнет молекулу, причем очень тонкий баланс между расположениями гидрофобной и гидрофильной групп цепочки определяет ту или иную конкретную форму молекулы с присущей только ей архитектурой.

Именно созидательная роль энтропии может быть также причиной того, что четыре изогнутые белковые нити образуют полную молекулу гемоглобина. (Подобную совокупность отдельных белковых нитей — глобул, образующих полную молекулу белка, называют также *четвертичной структурой* белка.) Если четыре белковые нити — глобулы, каждая из которых обладает своей характерной третичной структурой, — объединяются вместе, энтропия мира возрастает — частично за счет выделения энергии (хотя она и не очень велика), а частично (и по-видимому, главным образом) за счет того, что гидрофобные части каждой нити как бы укрывают друг друга. Они группируются вместе совершенно так же, как сливаются капельки масла, так что молекулам воды уже не приходится расставлять свои «ловушки». Таким образом, стремление мира к хаосу прижимает белковые нити друг к другу; именно за счет повышения степени беспорядка в окружающей среде и возникает четвертичная структура.

Итак, мы видим, что высшие конформации — как третичная, так и четвертичная струк-

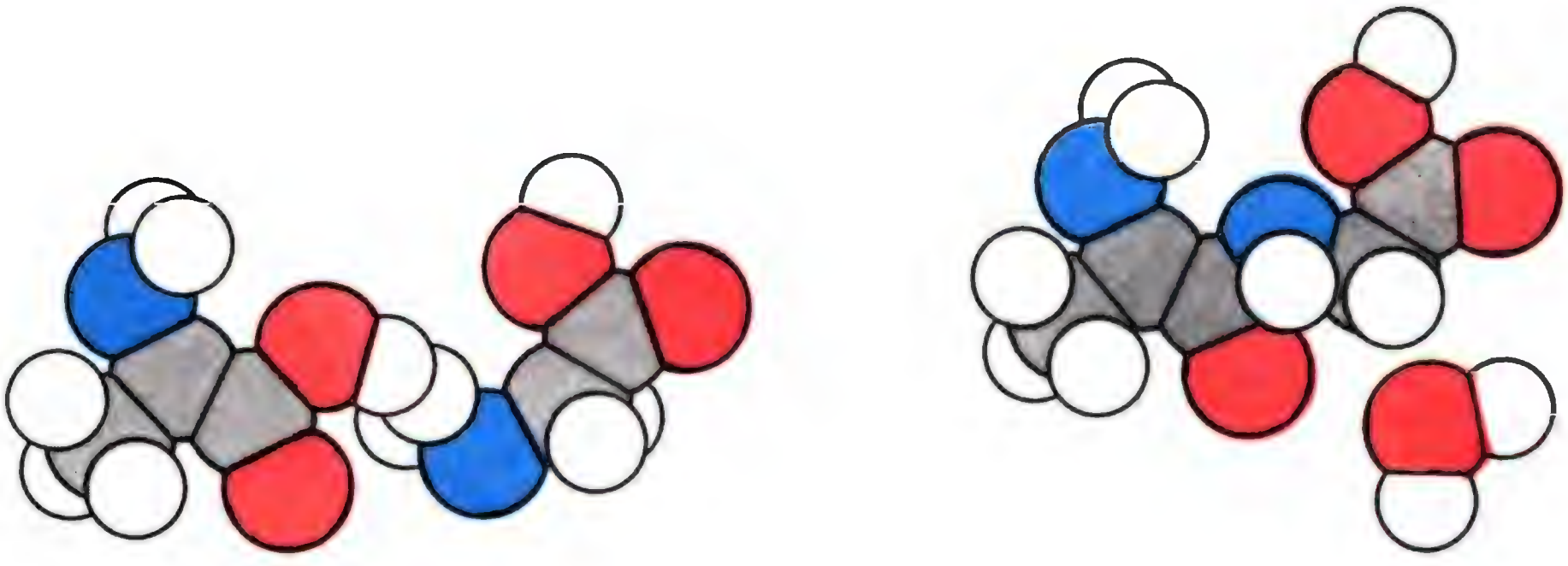
туры белков — возникают в результате стремления мира к хаосу; при этом упорядоченные спирали различным образом изгибаются, а в окружающей белок среде возрастает степень беспорядка. Более того, оказывается, что та же тенденция обусловливает и вторичную стуруктуру белков; действительно, именно энтропийные соображения приводят к тому, что определяющие эту структуру водородные связи создают из случайной цепочки связей упорядоченную спираль, сохраняющую устойчивость вследствие закручивания.

А что же можно сказать о *первичной* структуре белка, т. е. об упорядоченности самих аминокислот в исходной цепочке? Очевидно, что рассеяние в пространстве не связанных между собой молекул аминокислот соответствует значительно более высокой энтропии, чем состояние, в котором эти молекулы скреплены друг с другом в геометрически беспорядочной, но все же вполне определенной последовательности. Возникла ли эта наиболее важная исходная стадия существования живой материи «по воле Творца», или она есть порождение вездесущего хаоса?

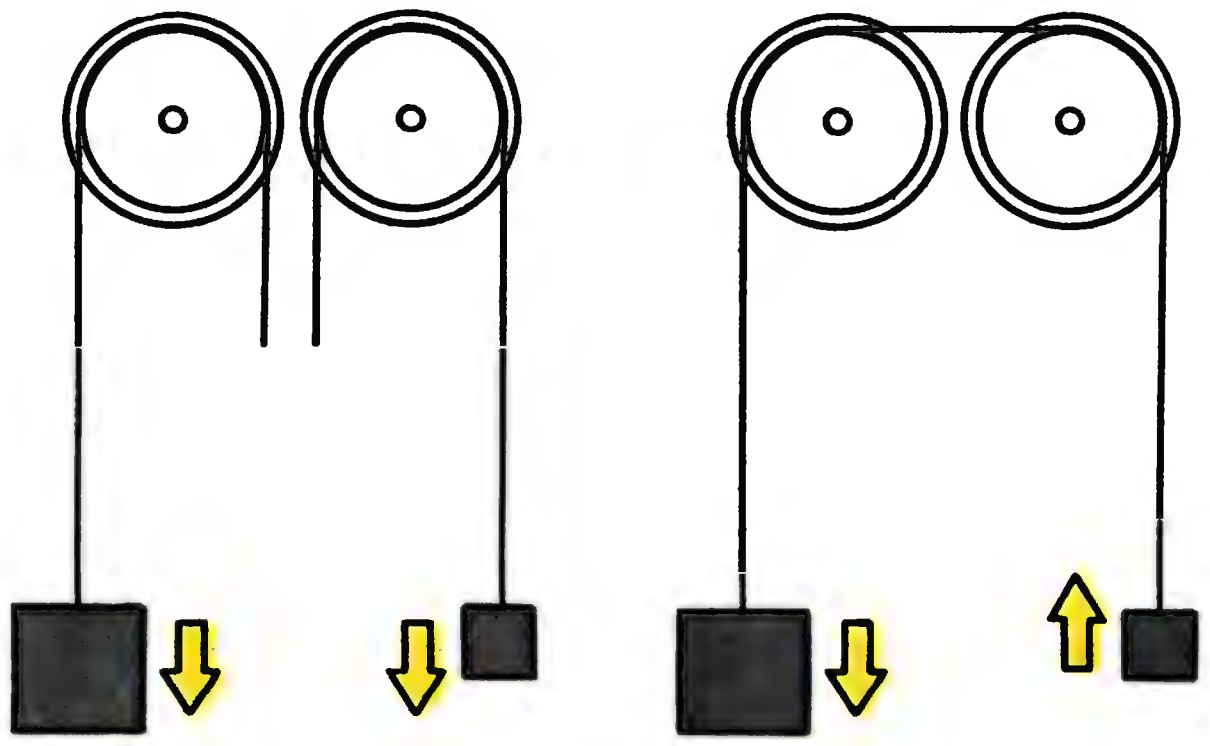
Свободная энергия

Если бы только энергия была свободной! Первичная структура белковой цепочки создается благодаря соединению атомов аминокислотных остатков в ходе последовательных химических реакций. Эти реакции очень сложны; они регулируются действием *ферментов*, а процесс в целом называется *биосинтезом белка*. Ферменты — это белки особого типа, действующие подобно механизмам на автоматической линии; на одном участке они соединяют атомы друг с другом — отрезают и отбрасывают некоторые атомы, передавая изменившиеся молекулы следующему мехнизму. Тем не менее *конечный результат* этих реакций весьма прост: две аминокислоты соединяются друг с другом посредством вновь образованной пептидной связи, причем возникает еще и молекула воды. *Какие именно* аминокислоты соединяются друг с другом, зависит от имеющейся в клетке *матрицы*, которой служит молекула ДНК — самая сложная во всей структуре молекула (см. рисунок на с. 18). Все, что в дальнейшем мы будем говорить относительно биологически важных реакций с участием белков, прямо касается и молекулы ДНК (разумеется, с учетом различия в многочисленных деталях конкретной реакции).

Процесс последовательного и точного соединения двух аминокислот, в ходе которого цепочка неуклонно увеличивается в размерах, осуществляется в строгом соответствии с «инструкциями», доставляемыми к месту синтеза клеточными ДНК. Подчеркнем, что в *целом* этот процесс представляет собой обычную химическую реакцию, к которой применимы все рассуждения, касающиеся других реакций, в частности эта реакция осуществляется



Конечный результат реакций по образованию пептидной связи очень прост: два атома водорода объединяются с атомом кислорода и в виде молекулы воды отделяются от подлежащих соединению аминокислот. Отдельные стадии, ведущие к этому результату, весьма сложны, однако для наших целей достаточно знать именно конечный результат.



Два груза, не связанные между собой, стремятся упасть вниз: однако если они соединены (нерастяжимой) нитью, то более легкий из них будет подниматься за счет более тяжелого. Это своего рода механический аналог явления, характерного для химических реакций. (Архивы Беттмана.)

благодаря рассеянию энергии. Однако здесь все-таки, по-видимому, возникает определенная трудность. При построении упорядоченной цепочки из разрозненных аминокислот, очевидно, происходит *уменьшение* энтропии. Но, как уже неоднократно выяснялось, такие кажущиеся уменьшения энтропии носят только локальный характер, и если присмотреться повнимательнее, то всегда обнаруживается, что где-либо в другом месте происходит компенсирующее увеличение беспорядка. Поэтому нам придется более тщательно проследить всю цепочку явлений, сопровождающих синтез белка. Тогда мы поймем, почему, чтобы жить, необходимо питаться: прекращение питания влечет за собой гибель живого существа. Иначе говоря, мы должны *поддерживать* свое существование. Это, однако, очень емкое понятие, значение которого выходит далеко за рамки интересующей нас здесь темы.

Мы подойдем к вопросу о необходимости питания окольным путем, рассмотрев попутно некоторые важные механизмы, действующие в природе. Прежде всего проанализируем, при каких условиях одна химическая реакция может «питаться» энергией за счет другой и даже протекать благодаря этому в противоестественном направлении (т. е. обратном самопроизвольному течению процессов). По существу это есть точный химический аналог явлений, знакомых нам из повседневной жизни, где для осуществления какого-либо процесса в направлении, обратном спонтанному, используется другой, более интенсивный, спонтанный процесс. Это происходит, например, при охлаждении, для осуществления которого мы «впрягаем» в работу распадающееся ядро или поток падающей воды. То же, но гораздо проще и нагляднее происходит, например, при движении повозки, в которую действительно запряжена обычная (правда, хорошо накормленная) лошадь.

Главное, чему учит второе начало термодинамики, — это то, что все естественные, спонтанные, процессы сопровождаются возрастанием энтропии Вселенной. Наличие связи между двумя процессами может привести к тому, что один из них пойдет в противоестественном направлении, если только в ходе другого процесса создается достаточная степень беспорядка — так, чтобы суммарный хаос в мире при этом возрастал. Простой иллюстрацией этого принципа может служить приведенный здесь рисунок. В первом случае (слева) каждый из двух грузов стремится упасть вниз, но если связать их с помощью блока (справа), то более тяжелый груз будет поднимать более легкий, заставляя его двигаться в «противоестественном» направлении. Однако каким образом следует *оценивать* «движущую силу» химической реакции? Если бы нам удалось ответить на этот вопрос и к тому же установить определенную шкалу движущих сил, то мы могли бы без труда определять, способна ли данная реакция (например, синтез белка) идти за счет другой (например, переваривания пищи), по аналогии с тем, как мы определяем, какой из грузов вызывает подъем другого.

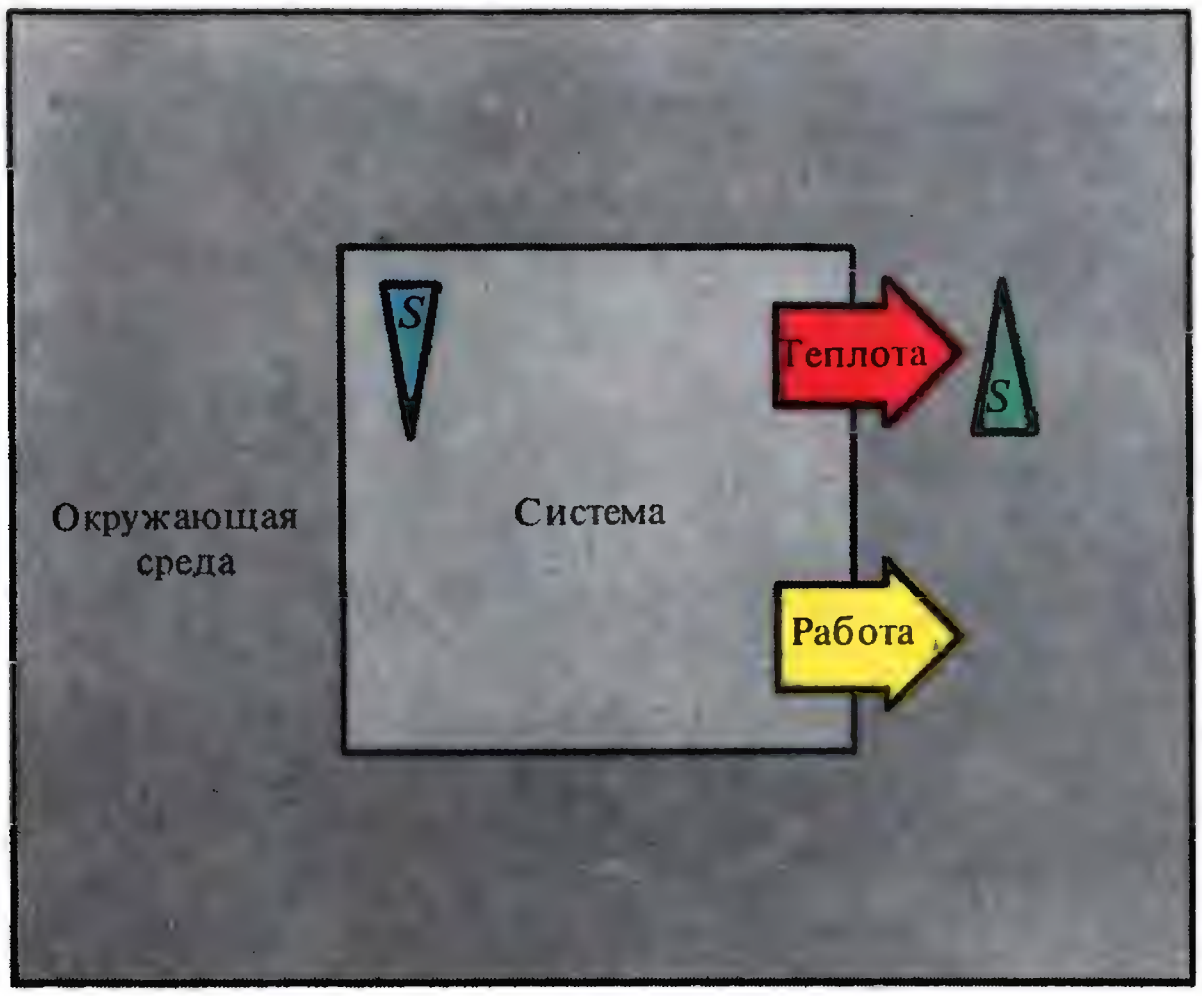
Рассмотрим химическую реакцию, в ходе которой энергия высвобождается в виде теплоты (подобные реакции называются *экзотермическими*). Предположим также, что в ходе реакции энтропия самой системы понижается. Такова, например, реакция окисления

металлического железа; как мы видели в гл. 6, в процессе этой реакции действительно выделяется теплота, однако суммарная энтропия участвующих в реакции веществ понижается (в основном это связано с тем, что вместо занимающего большой объем газообразного кислорода остается маленькая кучка порошкообразного оксида железа). Предположим далее, что мы хотим использовать возникающую в результате реакции энергию не для нагревания окружающего мира (в виде теплоты), а для совершения работы. Например, можно было бы сжигать железо в топке, используя выделяющуюся при этом энергию для приведения в движение какого-либо транспортного средства (хотя, разумеется, сжигание с этой целью угля гораздо привычнее). Передача выделившейся в реакции энергии окружающему миру в (квазистатическом) процессе совершения *работы* не меняет энтропии этого мира. Таким образом, налицо как будто бы результирующее *уменьшение* энтропии Вселенной, поскольку энтропия участвующих в реакции веществ понизилась, а энтропия окружающего мира не изменилась. Отсюда следует, что превращение в работу всей энергии, высвободившейся в реакции описанного типа, не является естественным процессом. Еще раз обратим внимание на следующее различие. Вся энергия, высвободившаяся в результате реакции, может перейти к окружающему пространству в виде теплоты, поскольку это увеличивает энтропию последнего; однако не вся энергия может быть передана окружающему пространству в виде работы, поскольку в таком случае результирующее изменение энтропии становится отрицательным и, следовательно, Вселенная должна спонтанно перейти в менее вероятное состояние.

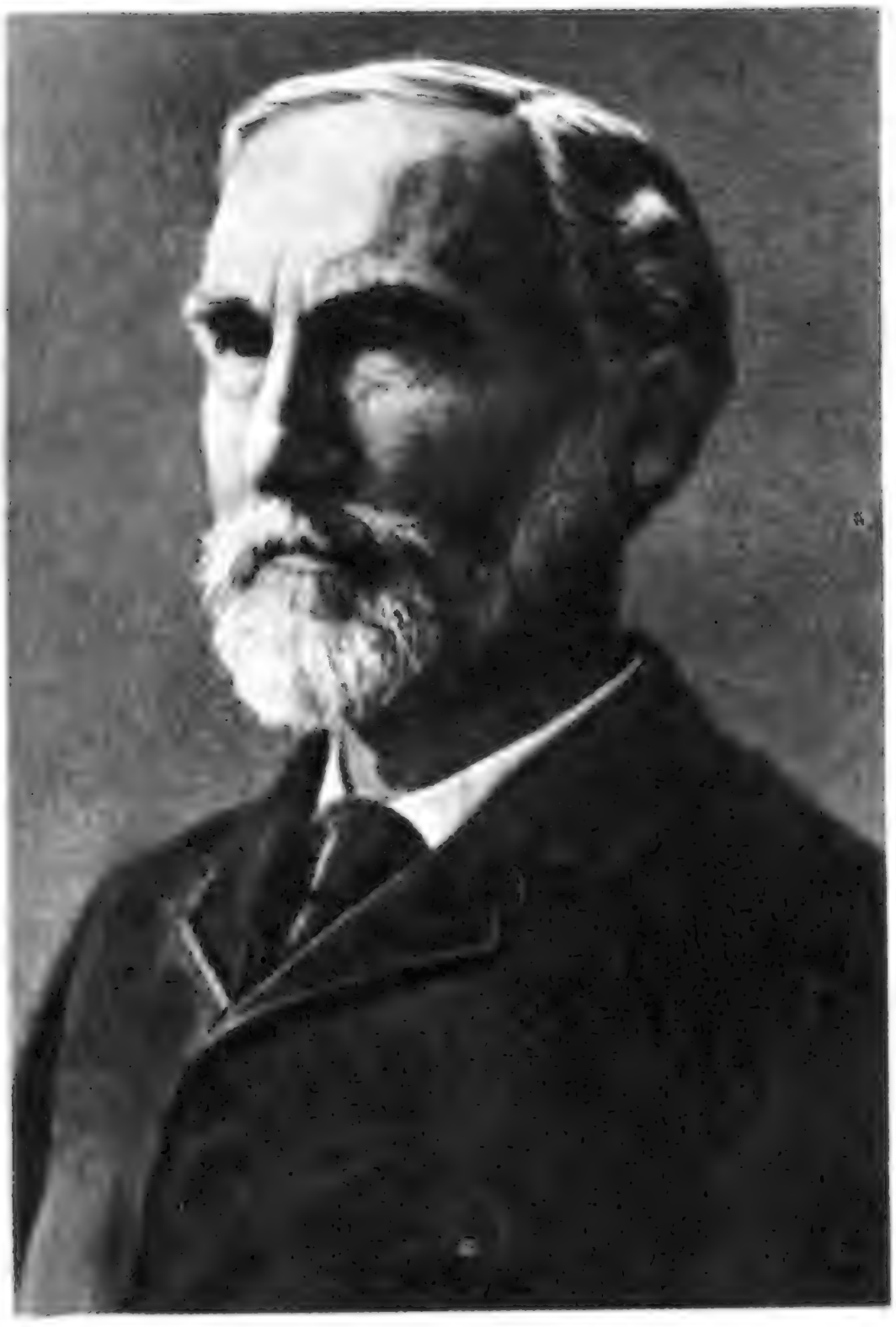
Итак, не вся энергия, высвободившаяся в ходе химической реакции, в действительности доступна для совершения работы. Однако если *некоторая* часть энергии покинет систему в виде теплоты, то в окружающем пространстве может возникнуть количество энтропии, достаточное для того, чтобы процесс в целом стал спонтанным (хотя остаток выделившейся энергии все же будет использован для совершения работы). Далее естественно поставить слудующий вопрос: каково *минимальное* количество энергии, которое может «утечь» в окружающее пространство в виде теплоты, чтобы произведенное количество энтропии позволило реакции проходить спонтанно?

Допустим что в результате реакции энтропия системы понизилась на некоторую величину; определим ее как изменение энтропии. Чтобы реакция могла происходить спонтанно, по крайней мере такое же количество энтропии должно быть произведено в окружающем пространстве. Как мы видели ранее, это количество всегда дается выражением

$$\text{Количество сообщенной теплоты}/\text{Температура}.$$



Изменения энтропии в ходе химической реакции, которая способна обмениваться теплотой с окружающим пространством. Когда энтропия системы понижается, часть энергии должна выделяться в качестве теплоты, если реакция должна протекать спонтанно; таким образом, не вся высвобождаемая в ходе реакции энергия доступна для совершения работы.



Джозайя Уиллард Гиббс (1839—1903).

Следовательно, минимальное количество энергии, которое должно быть сообщено окружающей среде в ходе экзотермической реакции, можно найти, приравняв к этому выражению изменение энтропии. Тогда минимальное количество сообщенной внешнему окружению теплоты выразится следущим образом:

$$\text{Минимальное количество сообщенной теплоты} = \\ = (\text{Температура}) \times (\text{Изменение энтропии}).$$

Очевидно, что правая часть этого равенства (символически записываемая в виде $T\Delta S$) и дает энергию, которая *не может быть* превращена в работу после прохождения реакции. С другой стороны, количество энергии, доступное для использования в качестве работы, определяется разностью между полной высвободившейся энергией и вычисленной здесь величиной. Иными словами, *свободная энергия* (энергия, пригодная для совершения работы) дается выражением

$$\text{Свободная энергия} = \text{Полная энергия} - (\text{Температура}) \times (\text{Изменение энтропии}).$$

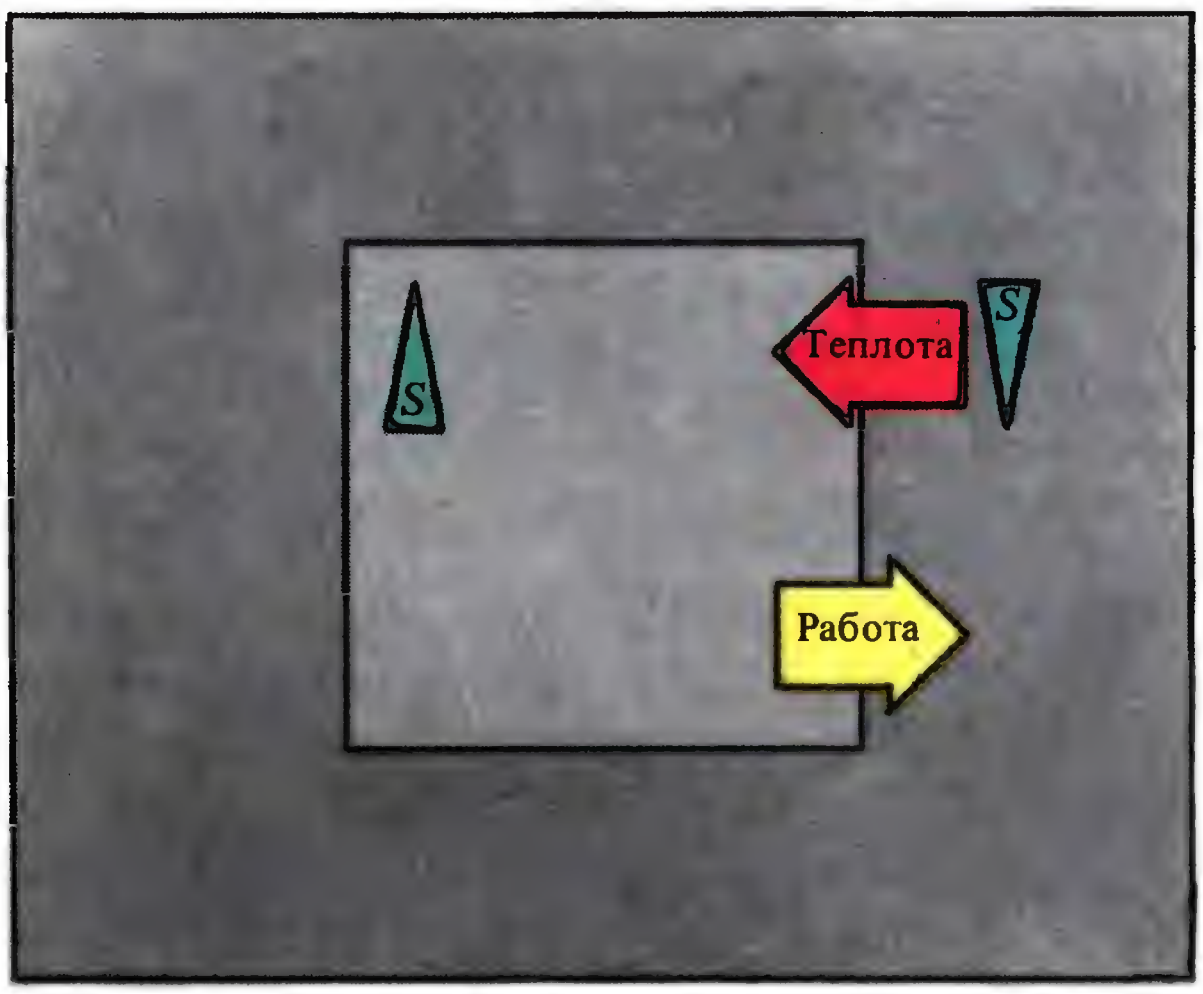
Свободная энергия[1] реакции — ее наиболее важное термодинамическое свойство, на нем-то мы и сосредоточим основное внимание. Джозайя Уиллард Гиббс, который ввел это понятие, по праву считается одним из создателей химической термодинамики.

---

[1] Химики обычно пользуются *свободной энергией Гиббса*, которая описывает изменения, происходящие при постоянном давлении. Несколько иную величину, называемую *свободной энергией Гельмгольца*, следует применять, когда изменения происходят при постоянном объеме. Мы не ставим здесь задачу провести различие между этими величинами (соответственно между внутренней энергией и энтальпией); это частично сделано в приложении 2.

Джозайя Уиллард Гиббс принадлежит к поколению Больцмана — третьему поколению великих умов, построивших термодинамику как науку; он один из виднейших последователей Кельвина, Джоуля и Клаузиуса. Эта великая троица установила основные понятия и термины термодинамики как науки. Больцман по праву причислен к этой когорте за свои неустанные поиски «внутренних механизмов», определяющих законы термодинамики, а Гиббс — за необычайное расширение области ее применимости. Будучи профессором Йельского университета, которому он отдал бóльшую часть своей жизни, Гиббс разработал способ применения термодинамики к химии. Таким образом, этот крупнейший американский ученый сделал физическую химию дедуктивной наукой: ему удалось установить связь между паровой машиной и химическими реакциями. Его статья «О равновесии гетерогенных веществ» (опубликованная в малоизвестном научном издании) по своему значению стоит в одном ряду с «Размышлениями» Карно и Клапейрона. Однако чрезмерная сдержанность и замкнутость Гиббса способствовали тому, что его огромные заслуги были признаны далеко не сразу, особенно в самих Соединенных Штатах. Диапазон научных интересов Гиббса отражается в его биографии: докторскую степень он получил в области технических наук (это была первая в стране подобная степень), защитив диссертацию по зубчатым передачам. Интерес к практическим вопросам он сохранил и в дальнейшем, хотя непосредственно занимался приложениями термодинамики к химии, обнаруживая при этом необычайную тонкость мышления (заметим, что некоторые ученые ставили под сомнение даже правомерность подобной постановки вопроса). Рассказывают, что Гиббс даже сам подбирал и обтачивал линзы для собственных очков.

До сих пор мы рассматривали реакции, в которых энтропия системы уменьшалась: при этом, чтобы реакция была спонтанной, теплота должна сообщаться окружающему пространству. Предположим, однако, что в результате реакции энтропия реагирующей системы *повысилась*. Тогда могло бы случиться нечто интересное, поскольку даже при уменьшении энтропии окружающей среды уменьшения суммарной энтропии Вселенной могло бы и не произойти. В таком случае мы могли бы дать возможность энергии перейти сначала от окружающей среды к системе в форме теплоты (при этом, очевидно, энтропия окружения понизилась бы), а затем совершить переход в обратном направлении в форме работы (без изменения энтропии). Таким образом, если в ходе реакции высвобождается энергия (т. е. реакция остается экзотермической), то можно использовать ее *полностью* в виде работы, а затем проделать то же самое с той дополнительной энергией, что поступила в систему от окружающей среды в виде теплоты. Но это означает, что в результате такой реакции мы можем получить *больше* энергии в виде работы, чем в виде только теплоты! Реакции такого типа служат своего рода концентраторами



Реакция, при которой энтропия системы возрастает, может играть роль концентратора энергии: в ходе нее энергия может поступать в систему в виде теплоты, а выделяться в виде работы, которая добавляется к высвобожденной ранее энергии. Понижение энтропии окружающей систему среды компенсируется при этом возрастанием энтропии самой системы.

энергии, позволяя преобразовать низкокачественную энергию внешней среды в полезную работу.

Важность понятия свободной энергии обусловлена двумя обстоятельствами. Во-первых, как мы только что убедились, это понятие указывает максимальную величину работы, которую мы могли бы получить в результате той или иной химической реакции, происходящей в условиях теплового контакта с окружающим внешним миром. Величина этой работы может существенно отличаться от того количества энергии, которое высвобождается в ходе реакции, поскольку реакция может развиваться по описанной выше схеме. Поэтому, если нас интересует возникновение *упорядоченного* движения, следует рассматривать свободную энергию системы для данного процесса. (Изменение свободной энергии в ходе реакции можно рассчитать, используя таблицы значений энергии и энтропии реагирующих веществ; таким образом, подобно любому другому термодинамическому свойству, свободная энергия вычисляется по измерениям температуры.) Доступная работа может быть как больше, так и меньше выделяющейся в ходе реакции теплоты, причем в первом случае речь идет отнюдь не о том, что в ходе самой реакции создается энергия. Мы лишь утверждаем, что в самой системе возникает достаточно высокая степень хаоса, что позволяет тепловому движению окружающей среды отчасти перейти в форму упорядоченного движения; при этом Вселенная становится менее упорядоченной, чем до реакции. Отсюда и *практическое* значение свободной энергии: ее величина показывает, какое количество энергии мы можем получить в результате химической реакции (например, в форме электрической энергии или производимой за ее счет работы). Это особенно важно в тех случаях, когда химическая реакция лежит в основе действия источника тока или топливного элемента.

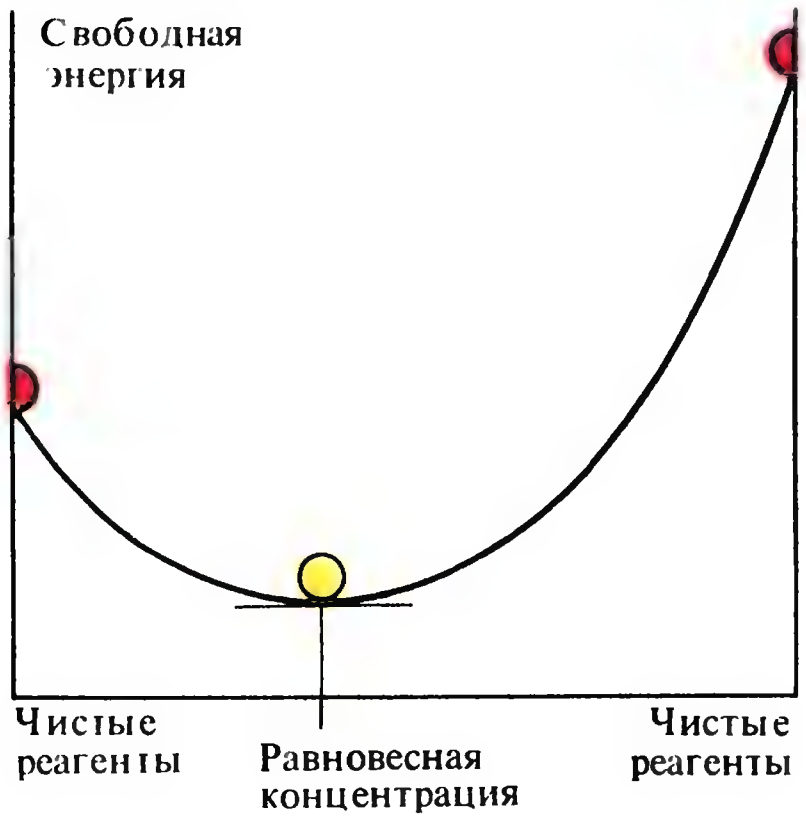
Во-вторых, важность понятия свободной энергии (особенно в контексте нашего обсуждения) связана и с вопросом спонтанности реакции. Как уже подчеркивалось, процессы, в которых может совершаться работа, должны быть спонтанными, *естественными* процессами. Было бы нелепо, например, пытаться применить двигатель для совершения работы, приводя его в действие другим, более мощным двигателем! Эту мысль можно выразить иначе. В самом деле, если процессы, идущие с совершением работы, должны быть спонтанными, то изменение свободной энергии в ходе реакции сразу показывает, является эта реакция спонтанной или нет. В частности, *если свободная энергия в ходе реакции убывает, то реакция, идущая в этом направлении, является спонтанной*[1]. Попросту говоря, химические реакции стремятся протекать в направлении *уменьшения* свободной энергии.

Такая тенденция, характерная для химических реакций, во многом сходна с поведением первоначально покоившихся грузов, которые стремятся падать вниз, понижая тем самым свою потенциальную энергию. Здесь проявляется глубокая аналогия между механикой (динамикой) и термодинамикой. Не следует забывать, однако, и о принципиальном различии между ними. Мы все время подчеркивали, что термодинамические системы *не* стремятся к переходу в состояния с более низкой энергией. Поэтому тенденцию к понижению свободной энергии не следует буквально сводить к тенденции уменьшения энергии вообще (эти величины совпадают лишь при абсолютном нуле температуры. — *Перев.*). Единственный закон спонтанного изменения состоит в том, что *Вселенная при этом стремится повысить энтропию*. Свободная энергия является по существу замаскированным выражением именно полной энтропии Вселенной (хотя метод, которым мы воспользовались для введения этого свойства, и присутствие здесь слова «энергия» несколько затушевывают эту связь).

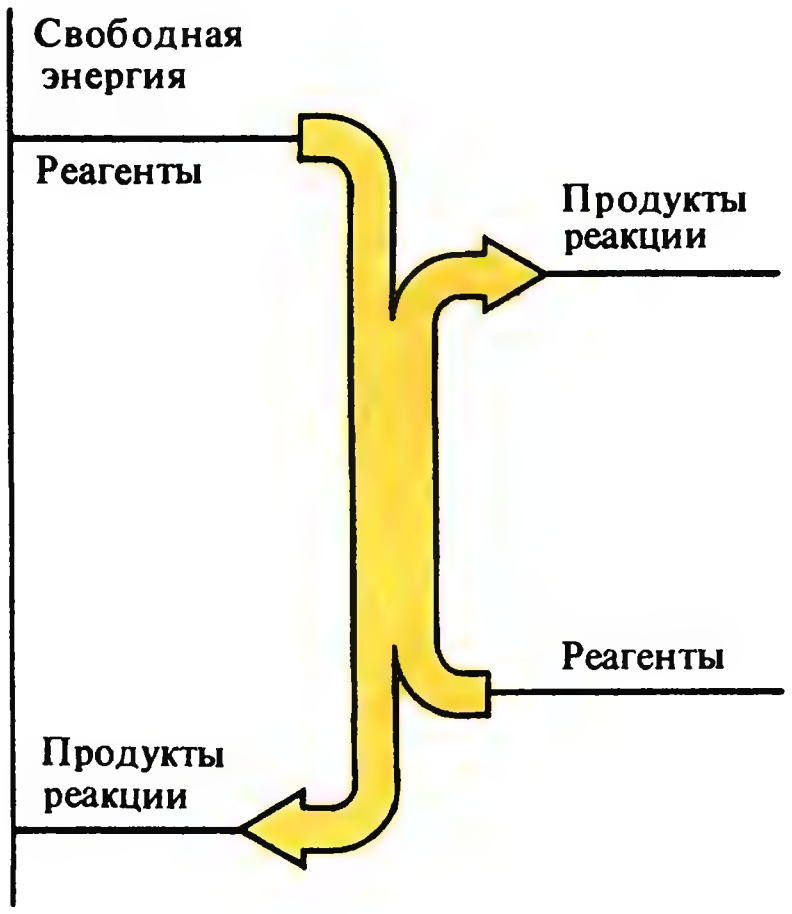
Мы начали данный раздел с аналогии между поведением системы из двух грузов и химической реакцией; теперь ее можно выразить достаточно строго. Химическая ре-

---

[1] Отождествление свойства спонтанности с *отрицательным* изменением свободной энергии становится особенно очевидным при формальной математической формулировке термодинамики (приложение 2). Здесь просто принимается, что при совершении системой работы как ее энергия, так и соответственно свободная энергия уменьшаются.



Химические реакции, протекающие при постоянном давлении и постоянной температуре, обладают тенденцией к спонтанному *понижению* свободной энергии. При любом из двух начальных составов реагирующей смеси (значения свободных энергий для них показаны красными кружками) смесь стремится к равновесному составу (желтый кружок).



Реакция, сопровождающаяся значительным уменьшением свободной энергии (слева), может вызывать другую (сопряженную с первой) реакцию, проходящую в «противоестественном» (т. е. противоположном спонтанному) направлении, — в полной аналогии с поведением системы двух грузов (подъем более легкого за счет опускания более тяжелого, см. рисунок на с. 168).

акция также подобна грузу, но «падающему» в направлении снижения не потенциальной, а *свободной* энергии. Аналогия с ситуацией, когда тяжелый груз, падая, поднимает более легкий (если эти грузы определенным образом соединены между собой), состоит в том, что химическая реакция, более глубоко опускающаяся по шкале свободной энергии, может вызвать протекание как-либо связанной с ней (или, как принято говорить в биохимии, *сопряженной. — Перев.)* реакции в противоположном («противоестественном») направлении.

Здесь и спрятан ключ к пониманию явления биосинтеза. В клетках живых организмов многие реакции связаны друг с другом. Каждая отдельная реакция может иметь тенденцию к прохождению в «неправильном» направлении (например, цепочка аминокислот может стремиться к распаду, а не к формированию). Однако и такую реакцию можно *вынудить* проходить в требуемом направлении, связав ее с другой реакцией, характеризуемой бóльшим по величине (но отрицательным) изменением свободной энергии. Некоторые реакции играют роль легких грузов, тогда как другие — роль тяжелых.

«Противоестественные» реакции, обеспечивающие жизнь

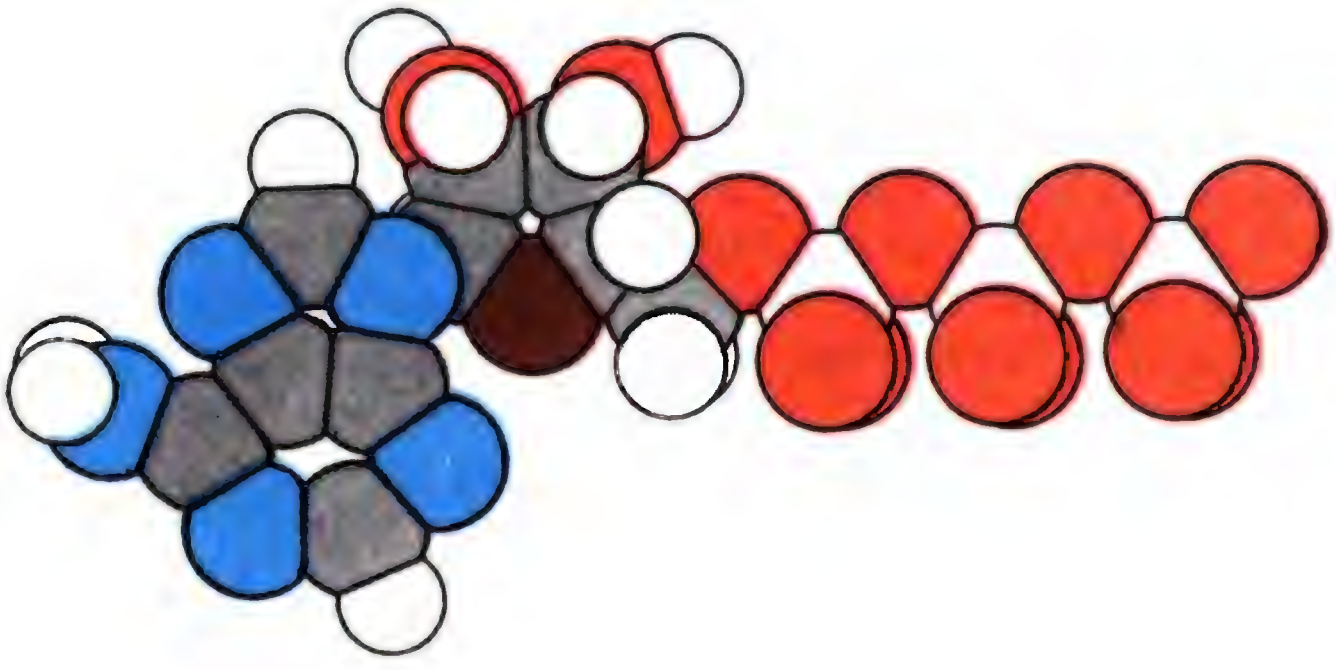
Развивая нашу механическую аналогию, живые организмы и клетки можно уподобить чрезвычайно сложной системе зацепляющихся друг за друга шестеренок. Если в какой-то части организма «тяжелый груз» падает вниз по шкале свободной энергии, то в другой его части «легкий груз» за этот счет может подняться вверх по этой шкале, но на меньшую величину. Механизм такой биохимической «зубчатой передачи», разумеется, весьма деликатен и сложен. Иными словами, хотя организм в целом движется по пути деградации, т. е. понижения свободной энергии, эти процессы столь сложны и взаимосвязаны, что попутно

рождаются все тончайшие явления, соответствующие жизни и сознанию. Именно поэтому нам необходимо питаться: мы усваиваем вещества, находящиеся достаточно высоко по шкале свободной энергии (т. е. вещества, обладающие энергией высокого качества и соответственно низкой энтропией), а затем в организме они начинают распадаться[1]. По мере того как питательные вещества опускаются вниз по шкале свободной энергии, в конечном счете выделяясь из организма, внутренние «шестеренки» организма вращаются — происходит процесс, называемый *жизнью*.

В этой главе мы поставили целью разобраться в процессах, лежащих в основе образования и действия белков — этих неутомимых «рабочих пчелок», копошащихся в «улье» клеток, которые составляют наш организм. Теперь следует изучить их более пристально, проследив, в частности, за потоком энергии (в том числе за ухудшением ее качества), благодаря которому эти процессы становятся источником жизни. Мы увидим, что на каждой стадии сложнейшего хитросплетения реакций, сопровождающих движение пищи в организме на всем ее пути от усвоения до выведения, Вселенная постепенно, но неуклонно погружается в состояние хаоса, переходя из одного состояния в другое, более вероятное. С каждым мгновением деятельность нашего гипотетического демона все более ограничивается: он может моделировать будущее, но все менее вероятно, что ему когда-либо удастся воссоздать прошлое.

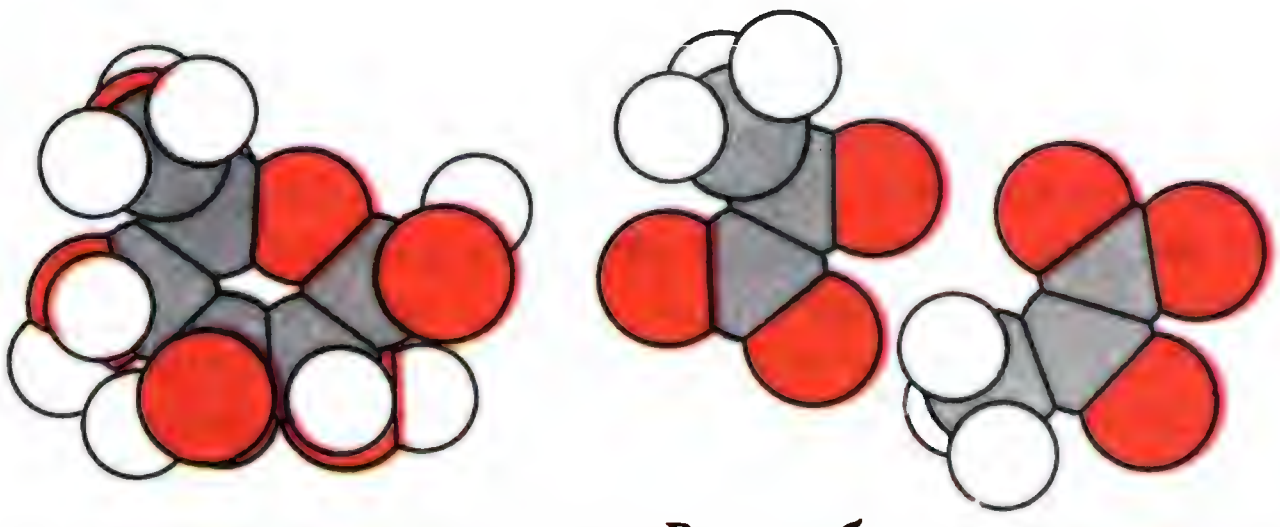
Наш экскурс в область процессов, питающих энергией живые организмы, будет предельно кратким: мы ограничимся лишь беглым взглядом на механизм работы наших «шестеренок». Область биофизики, называемая *биоэнергетикой*, весьма сложна, и при нашем упрощенном изложении нельзя даже надеяться понять все ее тонкости. (В списке литературы указаны книги, чтение которых позволит понять, какие нюансы мы здесь опускаем; эти книги познакомят читателя с современным состоянием знаний в этой чрезвычайно интересной области.)

В настоящем разделе мы сосредоточим основное внимание на молекуле *аденозинтрифосфата* (АТФ). Это молекула средних размеров (по обычным биохимическим масштабам); ее фундаментальная роль в работе организма связана со способностью этой молекулы «сбрасывать» (или, наоборот, присоединять) концевую (т. е. расположенную на «хвосте» молекулы) *фосфатную группу*, в которой атом фосфора окружен атомами кислорода. Эта концевая фосфатная группа присоединяется к остальной части молекулы (называемой *аденозиндифосфатом*, или АДФ) под влиянием окисления глюкозы; последняя реакция в свою очередь происходит в результате распада углеводов, усваиваемых организмом с пищей. Описанная реакция представляет собой первый пример подъема «легкого груза» за



Молекула аденозинтрифосфата, АТФ (желтые — атомы фосфата). При потере молекулой АТФ концевой фосфатной группы (PO_4) высвобождается энергия, которая используется в другой реакции.

[1] Высокое качество энергии в этих веществах первоначально обусловлено Солнцем, температура которого столь высока, что запасается энергия, характеризующаяся очень низкой энтропией. Эта энергия высшего качества, ежедневно щедро проливающаяся на Землю в форме излучения, поглощается растениями в процессе фотосинтеза; далее процесс миграции и преобразования энергии продолжается в организмах животных.



Первая стадия извлечения энергии из углеводов, поступающих в организм в виде пищи (после того, как они уже расщепились до глюкозы). Молекула глюкозы (слева) расщепляется на два иона пирувата CH_3COCOO (справа); описанная реакция называется *гликолизом*.

счет опускания «тяжелого». Вновь образованная молекула АТФ перемещается затем к новому месту реакции, где ее концевая фосфатная группа отщепляется, высвобождая при этом энергию и вызывая другую химическую реакцию. Такой реакцией может быть, например, образование пептидной связи и формирование на ее основе молекулы белка или процесс, происходящий в нашей нервной системе, который приводит к возникновению ощущения. Молекула АТФ играет роль необходимого посредника — поставщика энергии; продолжая механическую аналогию, ее можно назвать «ведущим колесом» жизни.

Глюкоза сгорает в организме, образуя двуокись углерода и воду; это один из самых универсальных процессов, который лежит в основе процессов дыхания и пищеварения. Разумеется, при сгорании глюкозы внутри организма не возникает пламени: живой организм устроен гораздо сложнее и тоньше, чем очаг, и извлекает энергию химическими средствами, не допуская расточительного обычного сгорания. При разрушении каждой молекулы глюкозы, сопровождающемся понижением свободной энергии, высвобождается энергия, достаточная для образования 93 молекул АТФ путем присоединения фосфатных групп к молекулам АДФ (оказывается, однако, что даже природа не вполне совершенна, и реально образуются не все 93 молекулы).

Первая стадия в этой цепи реакций называется *гликолизом*; в ходе ее молекула глюкозы разрывается на две части. При этом происходит понижение свободной энергии, достаточное для образования двух молекул АТФ. Заметим, что при разрыве молекулы глюкозы надвое высвобождается энергия, а структура деградирует; таким образом, этот процесс может способствовать дальнейшему погружению мира в хаос, несмотря на то что часть энергии используется для *образования* молекул АТФ. Детали процессов, связывающих деградацию глюкозы с образованием АТФ, определяются специфическими свойствами ферментов, о которых мы не будем здесь говорить.

При распаде глюкозы на два фрагмента (*иона пирувата*, или пировиноградной кислоты) высвобождается лишь часть заключенной в ней энергии. Расположенные в клетках *митохондрии* в процессе эволюции «научились» использовать оставшуюся свободную энергию (митохондрии — это небольшие, размером с бактерию, частицы — органеллы, которые, возможно, когда-то действительно были бактериями, проникшими в клетку и колонизировавшими ее). Заметим, что извлечение и использование энергии происходит в разных областях

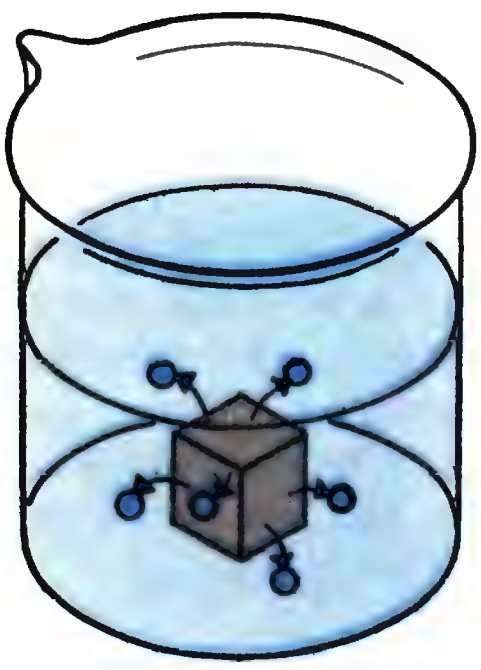
В левой части рисунка упрощенно изображена типичная структура клетки животного. Митохондрии (более крупным планом изображенные справа) — это малые органеллы, рассеянные по всей клетке. Они играют роль источников энергии для клетки.

клетки: извлекается она в митохондриях, а используется где-либо в другом месте. Возможно, природа позаботилась о том, чтобы не возникало «короткого замыкания» в цепи использования усвоенной энергии. Действительно, если бы энергия извлекалась и использовалась в одном и том же месте клетки, ситуация напоминала бы прямой контакт между горячим и холодным кусками металла; при этом энергия деградировала бы сразу и непосредственно, что могло бы воспрепятствовать получению полезной работы.

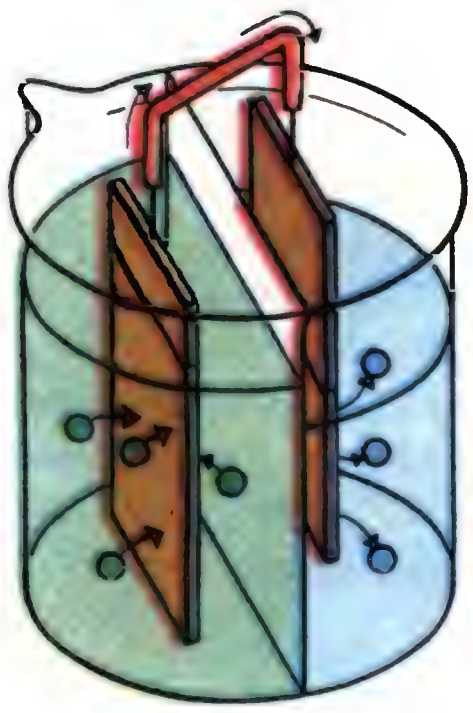
Митохондрии подобны *электрохимическим (гальваническим) элементам*, соединенным в электрические батареи, которые совершают работы по переносу электронов в цепи (т. е. создают электрический ток) за счет энергии, выделившейся в химической реакции. Чтобы уяснить эту связь и понять, каким образом второе начало термодинамики обусловливает химическое производство электрической энергии, совершим еще один краткий, но важный экскурс.

Электрохимия жизни

Действие электрохимического элемента основано на следующем принципе. Если мы опустим кусочек железа в раствор медного купороса, то обнаружим, что медь откладывается на поверхности железа, а сам кусочек железа постепенно разрушается, переходя в раствор. В результате всего процесса ионы меди в растворе, захватывая электроны, перешедшие с атомов железа, становятся нейтральными атомами и осаждаются; в то же время атомы железа, теряя электроны, становятся ионами и растворяются в медном купоросе. Весь процесс можно представлять происходящим в два этапа: первый — захват электронов атомами меди, второй — потеря электронов атомами железа. Этот процесс происходит спонтанно, поскольку в ходе его энтропия мира увеличивается (здесь в основном благодаря тому, что энергия уходит в окружающее пространство, нагревая его). Иными словами, весь процесс в целом соответствует уменьшению свободной энергии вследствие возрастания суммарной энтропии Вселенной.



Если кусочек железа поместить в раствор медного купороса (сульфата меди), то электроны беспорядочно переходят от атомов железа к ионам раствора и обратно. Однако результирующий поток электронов (или электрический ток) отсутствует, причем медь осаждается на поверхности железа, которое в свою очередь постепенно растворяется.



Если меди и железу придать форму пластин, т. е. изготовить из них электроды, то склонность меди к осаждению на поверхности железа, а железа — к растворению приведет к созданию упорядоченного потока электронов по соединяющему электроды проводнику. Таким образом, химическая реакция создает электрический ток, который можно использовать для совершения работы.

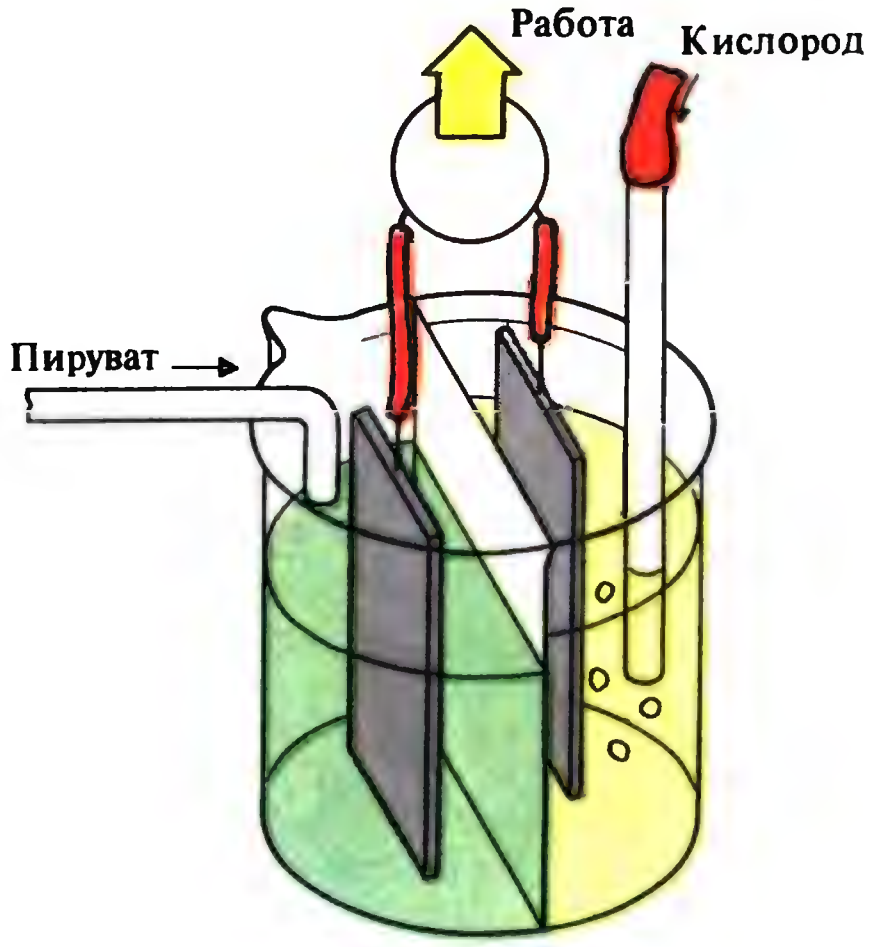
Как видно из приведенного здесь рисунка, обмен электронами между ионами железа и меди происходит вполне беспорядочно, так что невозможно определить *направление* этого потока в пространстве (за исключением того, что он происходит от железа к меди). Предположим, однако, что нам удалось каким-то способом заставить все атомы железа отдать свои электроны электроду, с которого в дальнейшем они перешли бы на другой электрод и были захвачены вблизи него ионами меди. Результирующий эффект был бы тем же самым (железо растворилось, а медь выделилась на внутренней поверхности сосуда), однако нам удалось бы добиться направленного потока электронов. Иначе говоря, *химическая реакция привела бы к возникновению электрического тока.* Именно эта упорядоченность создает предпосылки для действия гальванического элемента.

Итак, электрохимический элемент (или химический источник тока.— *Перев.*) — это устройство, в котором процессы потери и захвата электронов пространственно разделены. По мере того как Вселенная погружается в хаос, электроны должны перемещаться по внешней электрической цепи. Химическая реакция создает электрический ток, который используется для приведения в действие электромоторов и совершения работы.

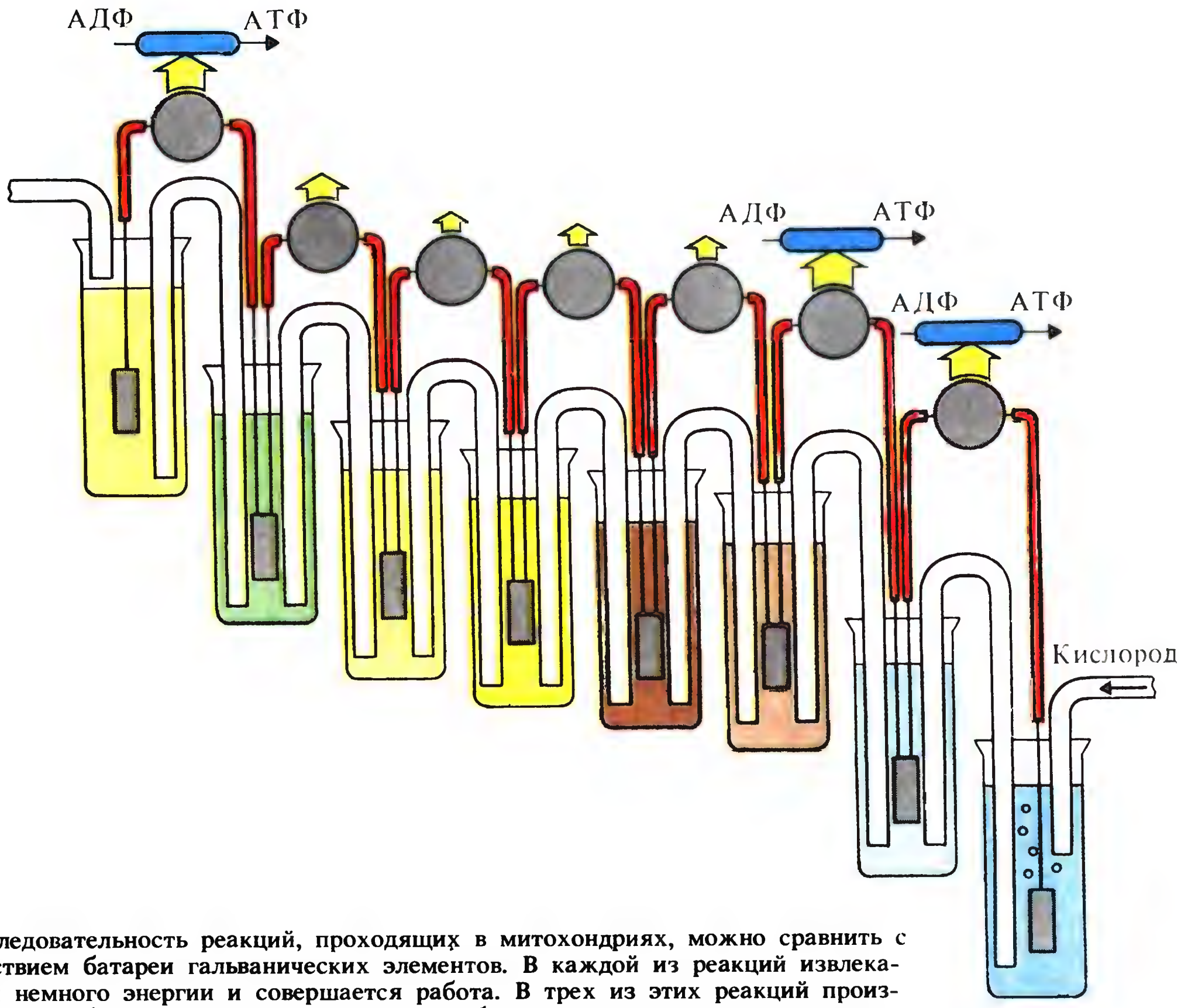
Естественно возникает важный вопрос: какую величину работы можно получить от электрохимического элемента? Как было показано выше, в соответствии со вторым началом термодинамики необходимо хотя бы немного энергии отдать просто в качестве теплоты. Поэтому величина полезной работы равна изменению свободной энергии в процессе реакции, происходящей в электрохимическом элементе. Следовательно, зная это изменение (для многих реакций оно указано в таблицах), можно заранее определить, какую электрическую энергию способен выработать элемент.

Теперь мы можем вернуться к электрохимическому элементу, созданному самой природой. Речь идет о митохондрии. Происходящие в ней процессы сводятся к последовательной передаче электронов от одной молекулы к другой. В конечном итоге оказывается, что электроны отбираются от ионов пирувата («останков», образующихся на стадии гликолиза) и передаются атомам кислорода. В результате ионы пирувата разлагаются до двуокиси углерода, ионы кислорода присоединяют ионы водорода (с образованием воды), а поток электронов становится упорядоченным процессом, который можно использовать для совершения работы. В частности, этот поток можно использовать для получения молекул АТФ из молекул АДФ.

Ступенчатый процесс, проходящий внутри митохондрий, в целом составляет *дыхательную цепь*, или цепь переноса электронов. Разумеется, каждая из его стадий чрезвычайно сложна, тем не менее общая структура цепи вполне ясна, и ее можно уподобить последовательности электрохимических элементов. Отдача каждого электрона ионом пирувата в дей-



Дыхательная цепь включает в качестве одного из этапов окисление ионов пирувата (образовавшихся в результате гликолиза) до двуокиси углерода и воды. В итоге этого процесса происходит перенос электронов по всей цепи и передача их атомам поступившего при дыхании кислорода. Если этот перенос происходит упорядоченно (как это имеет место в электрохимическом элементе), то его можно использовать для совершения работы — например, по образованию АТФ, белков или ДНК.



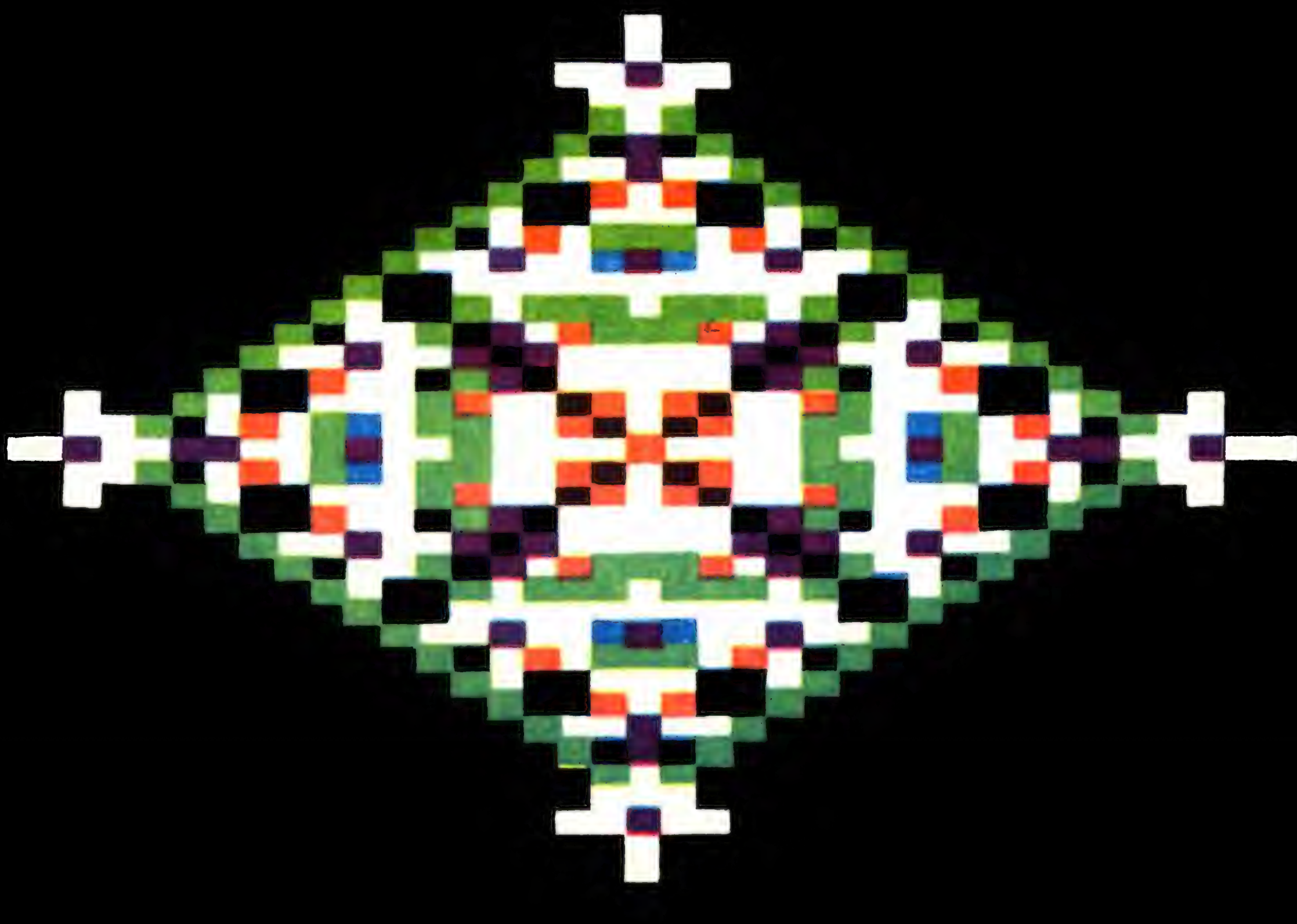
Последовательность реакций, проходящих в митохондриях, можно сравнить с действием батареи гальванических элементов. В каждой из реакций извлекается немного энергии и совершается работа. В трех из этих реакций производится работа, достаточная для того, чтобы фосфатная группа присоединилась к АДФ, т. е. возникла молекула АТФ и произошла ее «зарядка» энергией.

ствительности представляет собой сложную последовательность реакций, называемую *циклом Кребса*. Высвобожденный электрон проходит затем через целый каскад гальванических элементов, часть из которых располагает небольшой «автоматической линией» по производству АТФ из АДФ; при этом «линия» питается электрической энергией, а «сырье» черпает отовсюду извне. Батарея электрохимических элементов схематически изображена на рисунке, где для каждого элемента отмечены его «производственные возможности». Когда электрон достигает самого нижнего уровня и присоединяется к атому кислорода, его миссия выполнена; заметим, что здесь функционирует тот самый кислород, который мы вдыхаем и который затем доставляется в клетку в связанном состоянии с помощью еще одного белка — *гемоглобина*. Путешествие электрона по «батарее электрохимических элементов» оставляет вполне осязаемый след в виде «горстки» молекул АТФ[1] (38 молекул АТФ в расчете на каждую потребленную молекулу глюкозы). Энтропия Вселенной в целом возросла по сравнению с начальным значением, однако среди моря хаоса появились островки более упорядоченных структур — молекул АТФ.

---

[1] Весь процесс переноса электрона по дыхательной цепи в целом, приводящий к накоплению энергии в молекулах АТФ, называется *окислительным фосфорилированием;* он был открыт советским ученым В. А. Энгельгардтом в 1930 г. — *Прим. перев.*

В результате описанного процесса молекула АТФ оказывается в возбужденном состоянии: она как бы заряжена энергией. Если в дальнейшем вновь приобретенная ею (третья) фосфатная группа получит возможность снова отщепиться и если при этом под действием ферментов начнутся другие реакции, тогда накопленный запас свободной энергии может быть использован для активирования других («более легких», т. е. идущих с меньшей затратой свободной энергии) химических реакций. Так, например, образование каждой пептидной связи сопряжено с *возрастанием* свободной энергии, в частности за счет того, что возникающая структура значительно более упорядочена, чем отдельные аминокислоты. Тем не менее пептидные связи могут быть задействованы лишь посредством связи с АТФ (точнее, посредством реакции дефосфорилирования, или «разрядки» молекулы АТФ, в процессе которой «лишняя» фосфатная группа вновь отщепляется и АТФ переходит снова в АДФ. — *Перев.*). Пептидная связь столь сильно понижает энтропию Вселенной (поскольку белки — это в высшей степени высокоорганизованные и упорядоченные структуры), что для установления каждой пептидной связи должно быть разрушено три молекулы АТФ. (Однако это не вызывает особых трудностей — во всяком случае они были преодолены в процессе биологической эволюции). Этим занимаются ферменты; именно благодаря их деятельности обеспечивается поступлёние молекул АТФ в количестве, достаточном для создания все новых пептидных связей согласно плану, заложенному в матрице, которой служит молекула ДНК в ядре клетки. Именно благодаря этому механизму (называемому *биосинтезом белка. — Перев.*) появились на свет читатели этой книги и ее автор.



СТРУКТУРА ХАОСА

9

Теперь мы достаточно подготовлены, чтобы приступить к изучению понятия *структуры*, с которым встречаемся повседневно. Прежде всего следует отметить, что в нашем изложении термодинамики мы обошли вниманием одну важную область, а именно не рассматривали следствий, к которым приводит наличие *потоков* вещества через систему. Обычная термодинамика занимается *замкнутыми* системами, где вещество не просачивается ни в систему, ни из нее. Однако живой организм представляет собой *открытую* систему, в которой вещество в виде пищи, питья, воздуха усваивается извне, а «отходы» в свое время выводятся из системы. Однако это совсем не означает, что все наши предшествующие рассуждения бесполезны. По существу сама идея о рассеянии вещества и энергии, первоначально вызванная к жизни классической формулировкой второго начала термодинамики, подводит нас вплотную к анализу этого более широкого класса процессов (называемых обычно *кинетическими. — Перев.*). Это еще один пример нередкого явления, когда «дети» опережают своих «родителей», если подобная концепция применима к понятию рассеяния, лежащего в основе второго начала термодинамики и составляющую его суть. Теперь мы всерьез займемся открытыми системами и постараемся разобраться, каким образом и за счет чего в них обнаруживаются неожиданные и интересные явления. Мы увидим, что, казалось бы, бесцельный поток энергии способен созидать жизнь и сознание.

Явление жизни важно, в частности, и потому, что она способна дарить нам удовольствия, в том числе и интеллектуальные. Не желая отказать себе в одном из них, мы обратимся к тем концепциям, которые позволят взглянуть на внешне разнородные явления с единой точки зрения. Одна из важнейших особенностей науки заключается в более глубоком понимании внутреннего единства явлений, чем это доступно искусству[1].

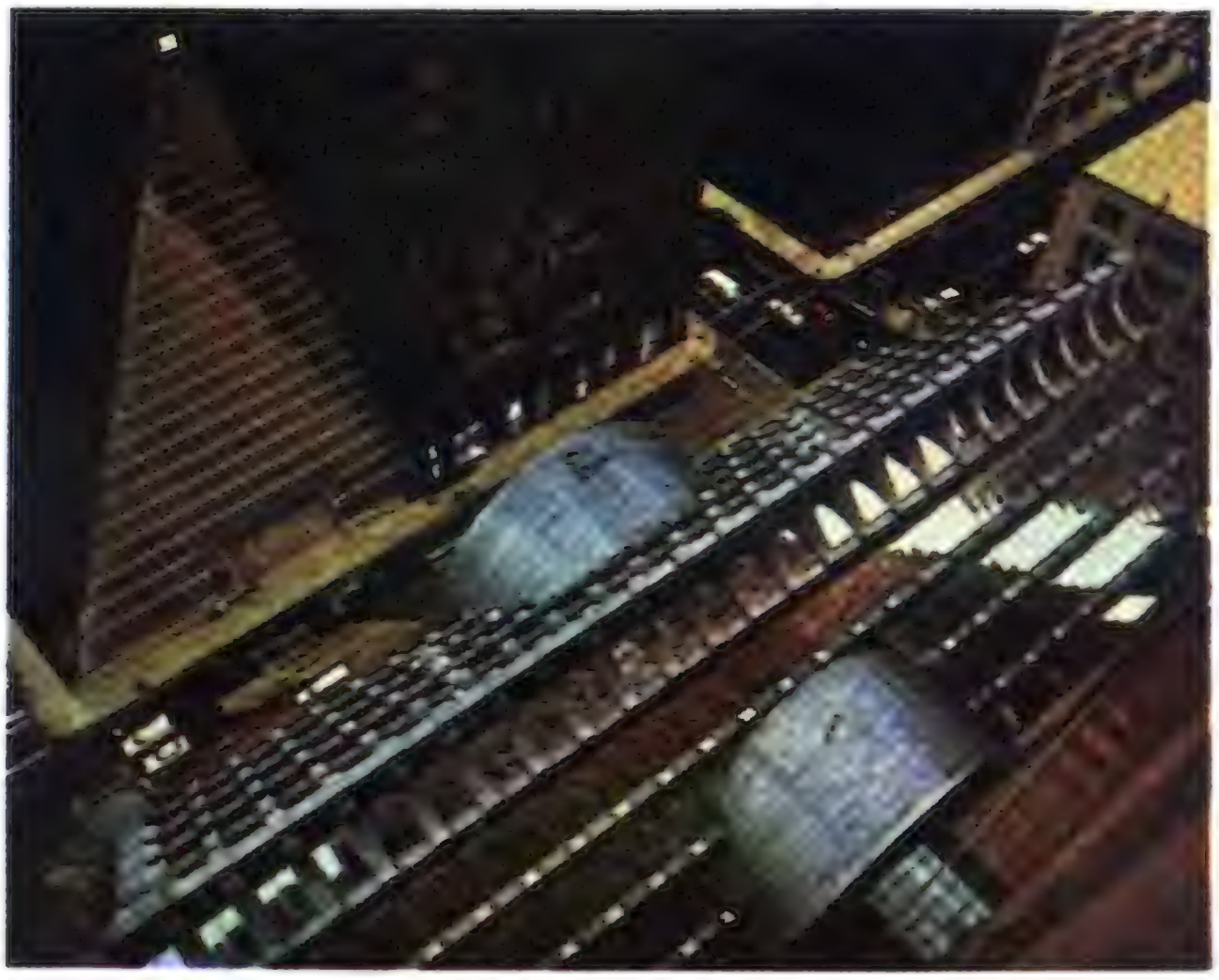
Понятие структуры

Каждый из нас в общих чертах знает, что такое *структура*; как правило, это определенное расположение, конфигурация частиц — атомов, молекул или ионов. Так, вполне определенную структуру представляет собой кристалл. Он отличается от газа, от жидкости и от куска масла, так как во всех этих веществах взаимное расположение частиц не является строго определенным, фиксированным. Но имея дело с кристаллом, мы можем быть уверены, что обнаружим частицы на строго определенном расстоянии друг от друга. В «бесструктурных» состояниях вещества — в газах, жидкостях и аморфных твердых телах — относительные расположения частиц совершенно неопределенны.

Обобщая эти предварительные наблюдения (в дальнейшем мы будем иметь дело с более сложными примерами), нетрудно заметить, что частицы в кристаллических твердых телах расположены *упорядоченно* (или, как иногда говорят, обладают пространственной когерентностью); иными словами, расположение частиц взаимно *коррелированно*. В противоположность этому в газах (и в меньшей степени в жидкостях) подобная пространственная

---

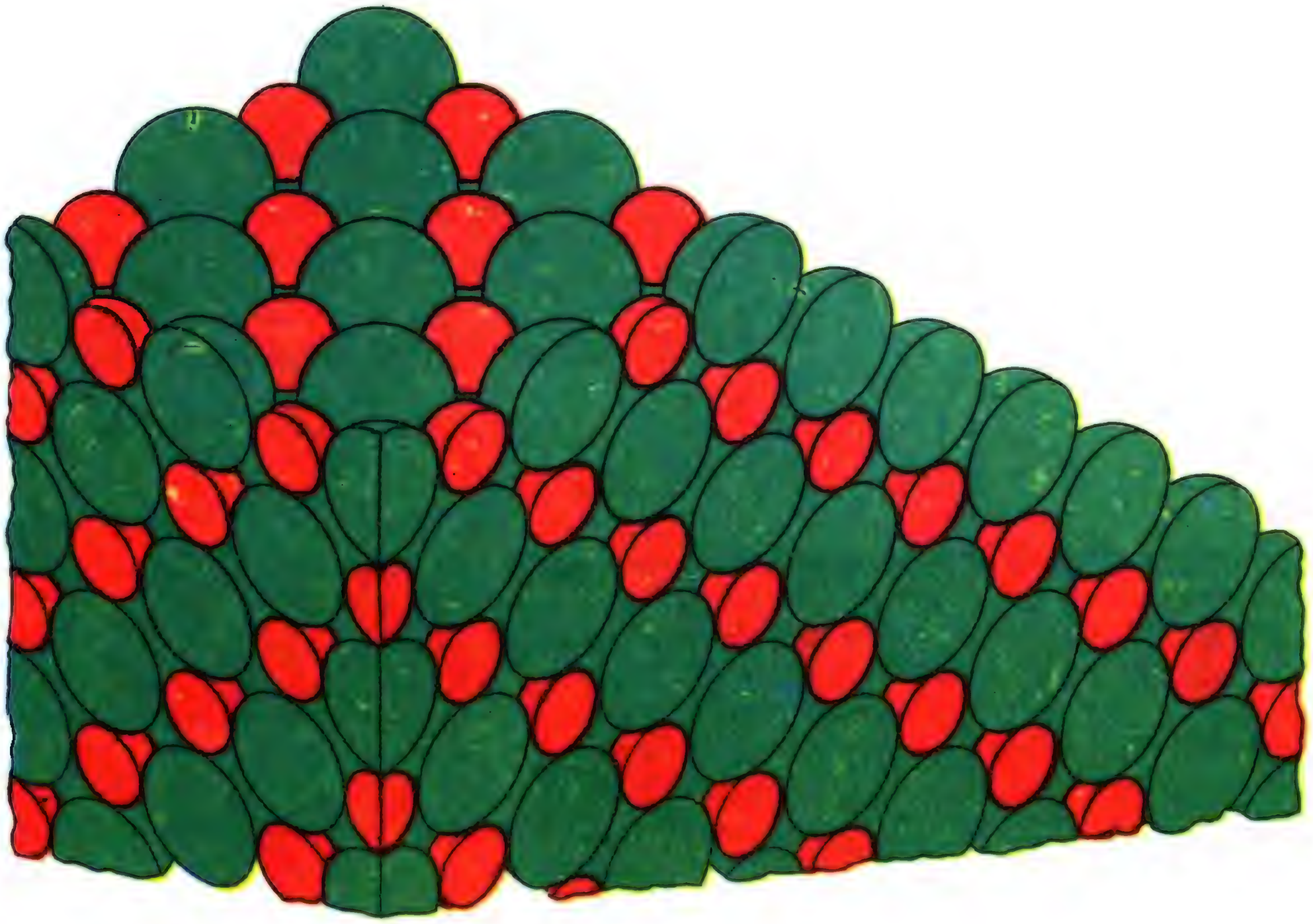
[1] Это утверждение автора не вполне бесспорно. По-видимому, более точно и справедливо было бы утверждать, что наука и искусство являются равноправными и взаимодополняющими друг друга способами познания человеком окружающего мира; соотношение между ними сходно соотношению между философскими категориями абстрактного и конкретного. — *Прим. перев.*



Существующие в мире структуры принимают самые разнообразные формы. Здесь представлены две из них, с которыми мы встречаемся в повседневной жизни. В дальнейшем мы расширим наше представление о структурах. [Фотографии Кима Стила (слева) и Стивена Смейла (справа).]

упорядоченность практически отсутствует: расположения частиц не обладают взаимной корреляцией. Таким образом, можно сказать, что понятие структуры равнозначно понятию упорядоченности, когерентности, когда частицы организованы в строго определенные конфигурации; напротив, отсутствие структуры означает и отсутствие упорядоченности, когда расположения частиц вполне случайны. В такое понимание связи структуры и порядка хорошо вписываются как твердое тело, обладающее структурой, так и бесструктурные газы.

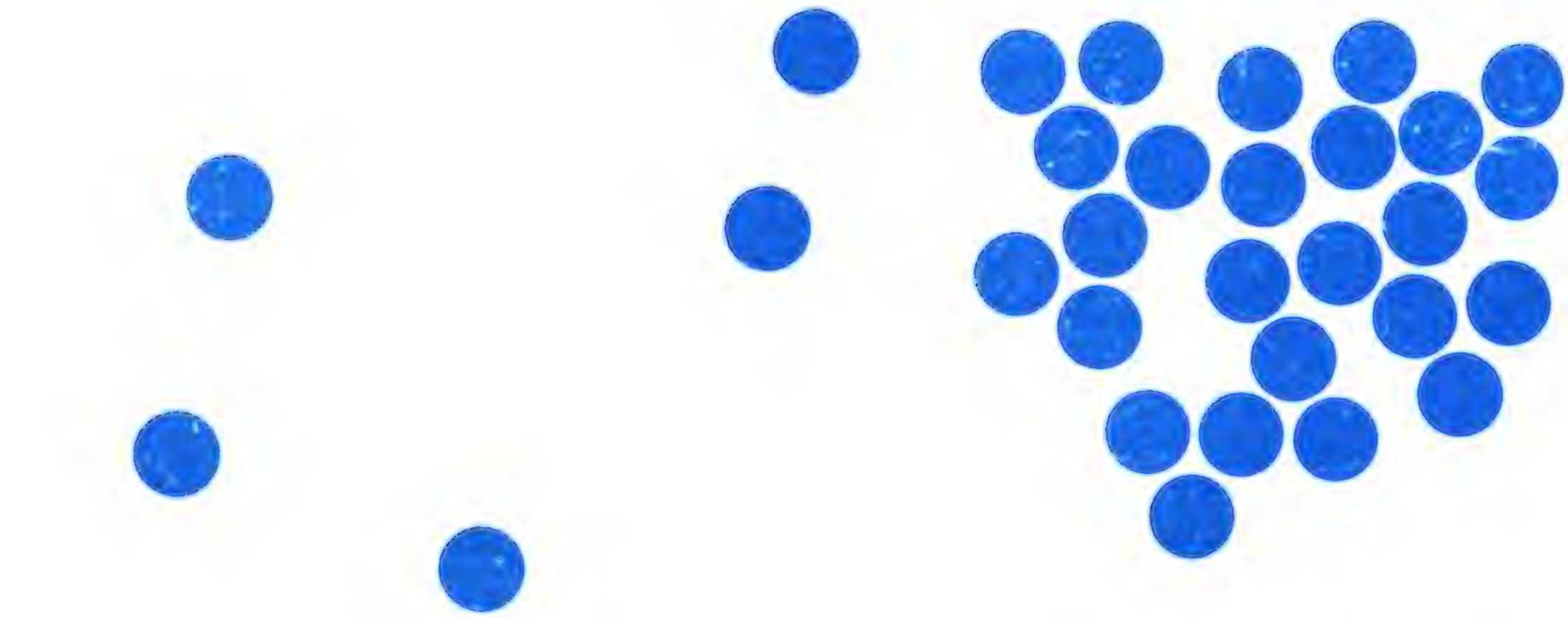
Такое предварительное определение структуры через описание вещества, состоящего из частиц с упорядоченным расположением, можно уточнить с тем, чтобы дать более адекватное описание природы жидкого состояния. При измерении расположения частиц в жидкостях одним из методов рентгеноструктурного анализа, столь широко используемых ныне для исследования строения твердых тел, обнаруживается вполне определенное *локальное* расположение частиц. Однако чем дальше мы отходим от данной частицы, тем все с меньшей уверенностью можем ожидать, что действительно обнаружим следующую частицу там, где ей следовало бы находиться согласно установленному локальному порядку. Иными



Кристалл — это структура, состоящая из упорядоченно расположенных совокупностей частиц. На рисунке показано, что представляет собой «изнутри» кристалл поваренной соли. Зелеными кружками обозначены ионы хлора, красными — натрия.

словами, с удалением друг от друга частицы становятся все более независимыми, а их расположение — неупорядоченным (т. е. взаимная корреляция частиц ослабляется). Короче говоря, твердые тела обладают *дальним порядком*; им присуща глобальная структура или крупномасштабная когерентность — в том смысле, что расположения частиц вполне предсказуемы на больших расстояниях (например, вплоть до границ кристалла). Газы практически полностью лишены подобной глобальной структуры; в расположении их частиц отсутствует когерентность даже на самых малых расстояниях. Жидкости, как подсказывает нам интуиция, занимают промежуточное положение между твердыми телами и газами. Они обладают лишь *локальной* структурой и лишены структуры глобальной; на малых расстояниях (порядка нескольких соседних молекул) расположения частиц сохраняют упорядоченность, полностью теряя ее на больших расстояниях. Существуют различные виды жидкостей с большей или меньшей степенью упорядоченности. Например, *жидкие кристаллы* обладают дальним порядком по некоторым направлениям, тогда как по другим он полностью отсутствует. Можно сказать, что такие анизотропные вещества по одним направлениям являются твердыми телами, а по другим — жидкостями. Подобная анизотропия служит причиной необычных оптических свойств этих веществ, позволяющих использовать их в качестве материала для дисплеев ЭВМ, микрокалькуляторов, наручных часов и т. п.

Уточним теперь наше предварительное определение структуры и расширим область его применимости. Здесь и далее мы будем рассматривать понятия структуры и упорядоченности как синонимы (лат. structura означает строение, расположение, порядок. — *Перев.)*. Везде и всегда, если только устанавливается состояние упорядоченности, мы будем рассматривать это как возникновение структуры. Более того, будем считать, что упорядочен-



Жидкость является структурой не глобально, но лишь *локально*. Мы можем с уверенностью судить о положении ближайших соседей (на рисунке они образуют многочисленные треугольники), однако положения более удаленных атомов практически непредсказуемы.

Газ не имеет структуры: он состоит из случайного набора некоррелированных между собой частиц, испытывающих хаотическое движение. Упорядоченность отсутствует как в положениях частиц, так и в их скоростях.

В жидких кристаллах **(используемых, например, в циферблатах часов и экранах калькуляторов) порядок существует по одним направлениям и отсутствует по другим. В изображенной здесь *смектической* фазе жидкого кристалла молекулы расположены в правильных плоскостях, однако в пределах самих плоскостей их расположение вполне случайно.**

ность — это не только наличие корреляции в *пространстве*, как в обычных физических объектах; она может также проявляться — и это имеет принципиальное значение — как корреляция во *времени* (в последнем случае термин «когерентность» употребляется в своем буквальном смысле).

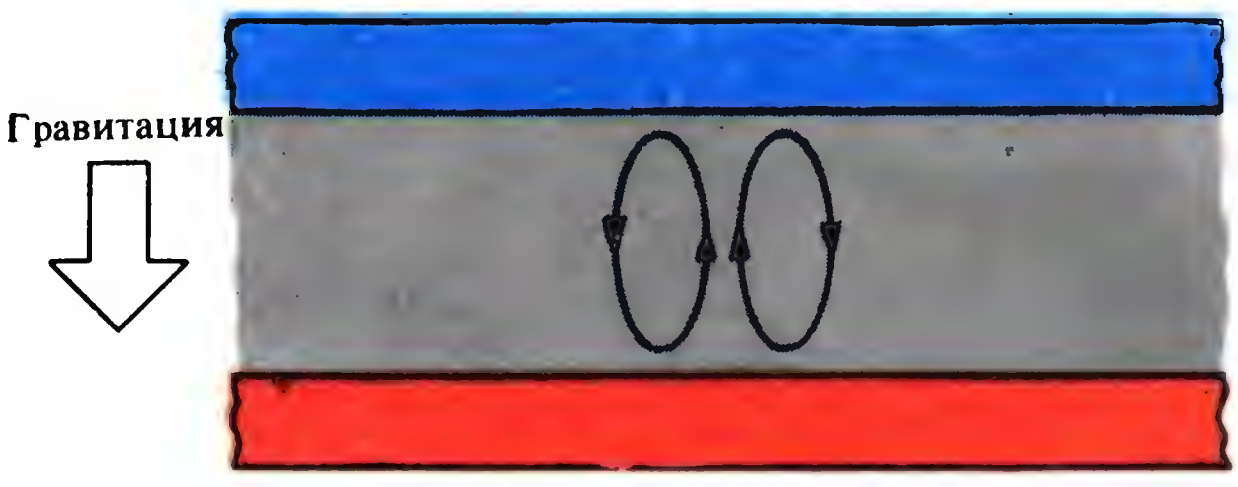
Обобщив таким образом наши рассуждения, посмотрим, какие объекты подходят под новую классификацию. Очевидно, что сюда безоговорочно относится давно знакомое нам твердое тело; обнаруживаются, однако, и два «новичка». Один из них представляет собой структуру такого типа, которая сохраняется только при условии рассеяния энергии. Подобные структуры называют *диссипативными;* к ним, в частности, относятся живые организмы, в том числе человек. Структуры другого типа более абстрактны, и мы обсудим их позднее; пока заметим лишь, что их существование обеспечивает возможность прохождения полного цикла в тепловом двигателе.

Диссипативные структуры

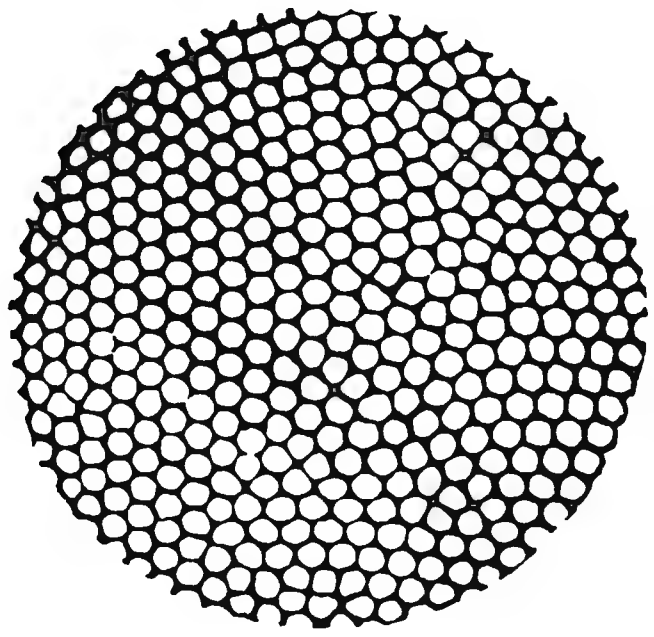
Диссипативные структуры — это структуры, образующиеся в результате рассеяния (диссипации) энергии. К ним относятся некоторые недолговечные структуры, которые распадаются, как только прекращается поток энергии или вещества. Некоторые из таких структур являются по своей природе биологическими, другие — физическими; все они возникают из хаоса — «праха» и вновь обращаются в «прах». Одной из первых описанных структур подобного вида была ячеистая структура, образующаяся в жидкости при наличии конвекции между двумя горизонтальными плоскостями, нижняя из них нагрета сильнее, чем верхняя. Пока разность температур двух плоскостей мала, движущиеся частицы жидкости распределены хаотически. Однако когда разность температур становится достаточно большой, возникает *неустойчивость Бенара*, и жидкость обнаруживает структуру, изображенную на рисунке.

Относительно этой структуры необходимо сделать два важных замечания. Во-первых, при ее формировании скорость производства энтропии во Вселенной *возрастает*, поскольку энергия рассеивается быстрее по мере упорядочения своего движения внутри ячеек, а в целом — при переходе от нагревателя (нижней плоскости) к холодильнику (верхней плоскости). Во-вторых, наряду с возрастанием скорости производства энтропии теперь возникает *структура* — там, где ее раньше не было (точнее, на месте лишь локальной структуры образуется превосходящая ее глобальная). Как только разность температур исчезает, глобальная структура вновь переходит в локальную, и ячейки конвекции перестают существовать. Структура поддерживается только благодаря достаточному *потоку* энергии, и когда он прекращается, структура сразу же распадается.

Диссипативные структуры встречаются также и в химии. Образование таких структур обусловлено тем, что некоторые химические реакции приводят к периодическим изменениям концентраций реагирующих веществ, причем эти изменения могут происходить как во времени, так и в пространстве. При изменении во времени одно вещество сменяется другим, потом вновь восстанавливается, но лишь затем, чтобы в очередной раз исчезнуть. При пространственных перемещениях веществ в сосуде, где происходит реакция, образуются области, содержащие различные вещества. Подобные процессы по существу лежат в основе



Неустойчивость Бенара устанавливается, когда жидкость нагревается со стороны нижней поверхности и охлаждается со стороны верхней. Изображены два установившихся конвекционных тока.



Пространственная структура конвекционных ячеек (вид сверху при условии, что жидкость нагревается снизу). [Из книги: Prigogine I. Being to Becoming.— W. H. Freeman and Company, 1980; русский перевод: Пригожин И. От существующего к возникающему. — М.: Наука, 1985.]

явления жизни и отнюдь не относятся лишь к разряду лабораторных курьезов[1]. Например, биение сердца является периодическим во времени процессом, который поддерживается целым комплексом осциллирующих химических реакций. К реакциям, обладающим периодичностью в пространстве, относится, например, возникновение клеточной структуры тела (называемое в биологии *морфогенезом. — Перев.*) Полосатая раскраска, присущая зебрам и представителям семейства кошачьих, весьма напоминает картины стратификации, возникающие в ходе некоторых химических реакций, когда участвующие в них вещества могут диффундировать по всей среде.

Выявляется интересная аналогия между концентрациями реагирующих веществ и продуктов реакции, с одной стороны, и численностью популяций различных видов животных в какой-либо экологической системе — с другой (аналогия основана на сходстве описывающих эти явления математических систем уравнений. — *Перев.*). При этом одно из веществ в реакции можно рассматривать как «добычу» (или «жертву») для другого вещества — «хищника». Тогда соответственно увеличение и уменьшение концентраций этих веществ аналогичны росту и падению численности конкурирующих популяций животных. Это дает нам возможность избежать упоминания совершенно незнакомых нам химических веществ при обсуждении важных и интересных понятий. Гораздо проще — и не менее информативно — иметь дело с более наглядными объектами, например с лисами и кроликами, или с любыми другими зависимыми друг от друга видами плотоядных хищников и их травоядных жертв. Проведем теперь рассуждение, которое позволит нам объяснить существование диссипативных структур — периодически изменяющихся в пространстве и во времени популяций как на лоне природы, так и в химической пробирке.

Кролики (К) поедают траву (Т). Предположим, что запас травы постоянен и неисчерпаем. Тогда одновременное наличие травы и кроликов способствует неограниченному росту кроличьей популяции. Этот процесс можно символически изобразить так:

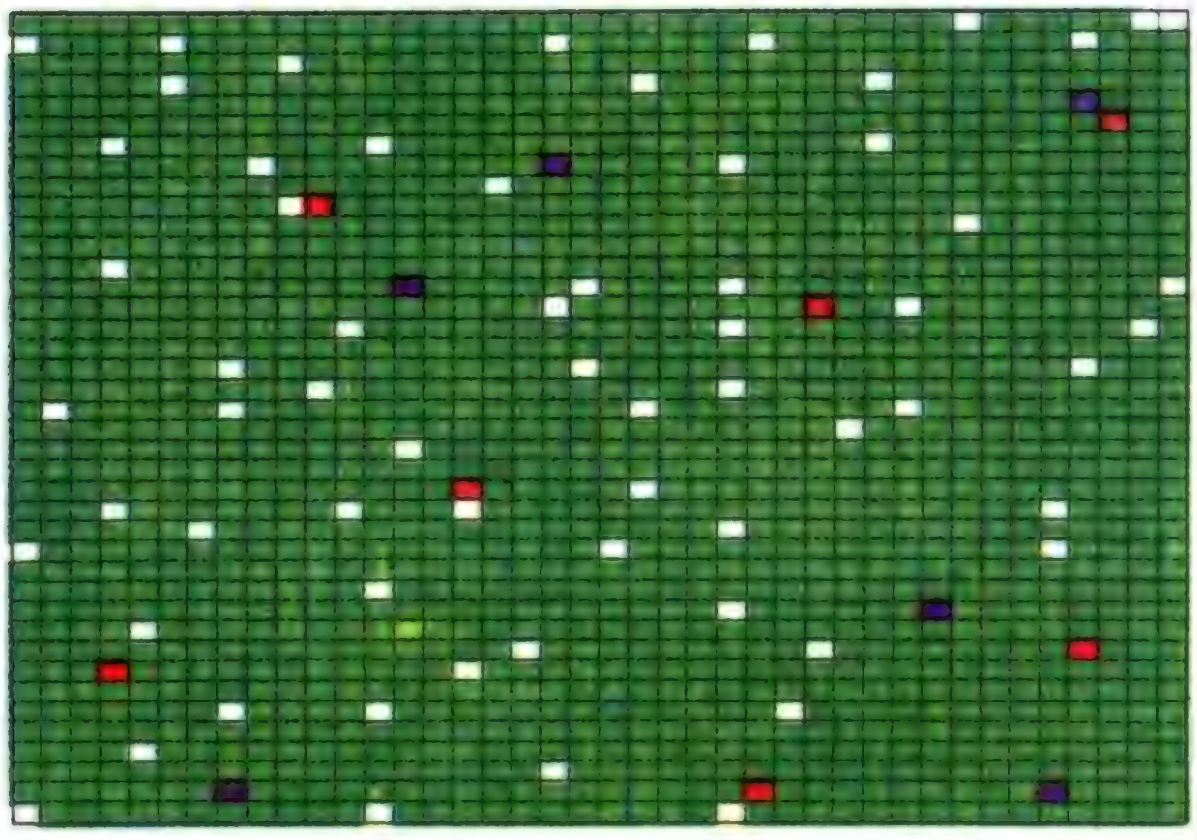
$$\text{Кролики} + \text{Трава} \rightarrow \text{Больше кроликов.}$$

Химики изобразили бы соответствующий процесс так: $К + Т \rightarrow 2К$. Тот факт, что в стране кроликов всегда имеется в достатке травы (или что вещество Т всегда проникает в сосуд, где идет реакция), вполне аналогичен непрерывному подводу тепловой энергии в задаче с ячейками Бенара. Вскоре процесс в целом будет выглядеть как диссипативный (во многом аналогично процессу Бенара).

Реакция «кролики — трава» проходит спонтанно в направлении увеличения популяции кроликов, что является прямым следствием второго начала термодинамики. Деятельность кроликов по поеданию травы при поверхностном наблюдении может рассматриваться как

---

[1] В последнее время обнаруживается все больше подобных реакций и процессов; их обычно называют *автоволновыми* процессами. Классическим примером может служить химическая реакция, впервые обнаруженная советскими химиками Белоусовым и Жаботинским свыше 20 лет назад. — *Прим. перев.*



Буколическая картинка во вселенной Марк I. Белые кролики расположились в зеленой траве, однако к ним подкрадываются красные лисицы. Несколько лисьих шкур (показаны синим) разбросаны вокруг.

целенаправленная. В действительности, однако, это не более чем весьма сложно управляемый и косвенный канал, по которому Вселенная в своем естественном развитии «съезжает вниз» по мере рассеяния энергии. Кролики, образно говоря, создаются из травы (посредством сложнейших механизмов биосинтеза, о которых шла речь в гл. 8. — *Перев.*), т. е. в итоге они возникают за счет энергии Солнца. Но, как было показано, по мере приобретения кроликами структуры, еще больший беспорядок создается где-либо в другом месте Вселенной. Процессы, сопутствующие поеданию кроликами травы, чрезвычайно сложны; тем не менее рождение новых кроликов от тех, что поели траву (и соответствующее увеличение свободной энергии), — это не более чем фрагмент сложнейшего узора, который «ткет» Вселенная в процессе эволюции и «сползания» к хаосу. Горячие (в буквальном смысле) объекты Вселенной (например, Солнце или вещество, из которого состоят кролики и трава) охлаждаются; при этом конкретные пути процесса охлаждения весьма запутанны и сложны. В частности, за счет некоторого количества съеденной травы могут возникнуть локальные отклонения (уменьшение энтропии), которые мы, также представляющие собой подобные отклонения, воспринимаем как кроликов. Таким образом, химические и биологические процессы, которые кажутся нам исключительно насыщенными и сложными (и действительно являются таковыми как с точки зрения науки, так и с точки зрения искусства), в своей глубинной сущности в принципе не отличаются от процесса охлаждения.

Но вот в нашу буколическую картину, где мирно резвятся кролики, прокрались хищные лисицы (Л), для которых кролики являются добычей. Подобно тому как по мере поедания травы кроликов становится больше, за счет поедания кроликов возрастает число лисиц.

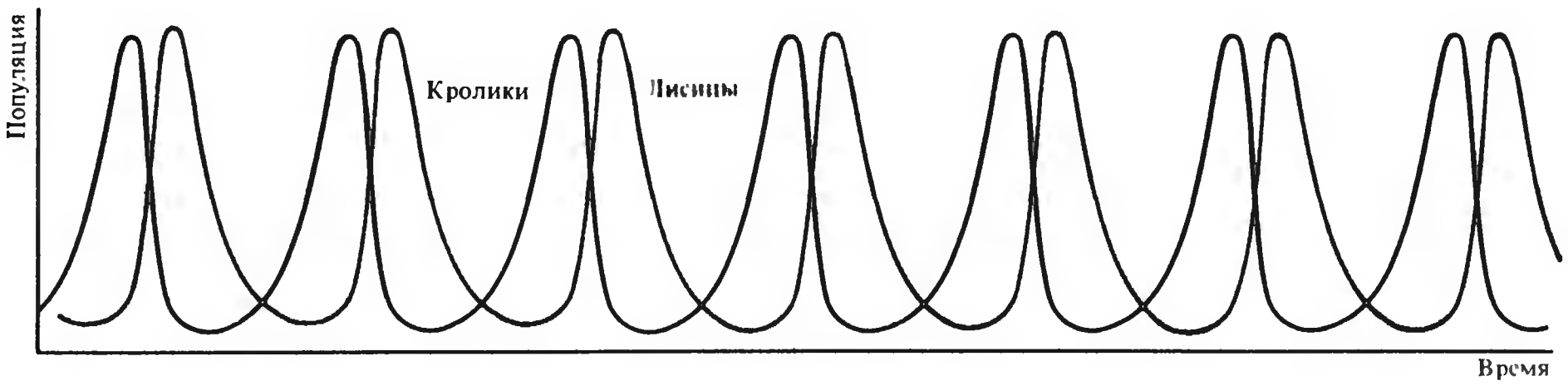
Лисицы + Кролики → Больше лисиц.

Химик, воспринимающий ход реакции более беспристрастно (сама реакция и ее обозначение, разумеется, тоже проще), записал бы эту реакцию так: Л + К → 2 Л.

В свою очередь лисицы, как и кролики, также являются жертвами — на этот раз человека, и по мере того, как они воспроизводятся, они также умирают или подвергаются частичному истреблению. Точнее говоря, происходит процесс

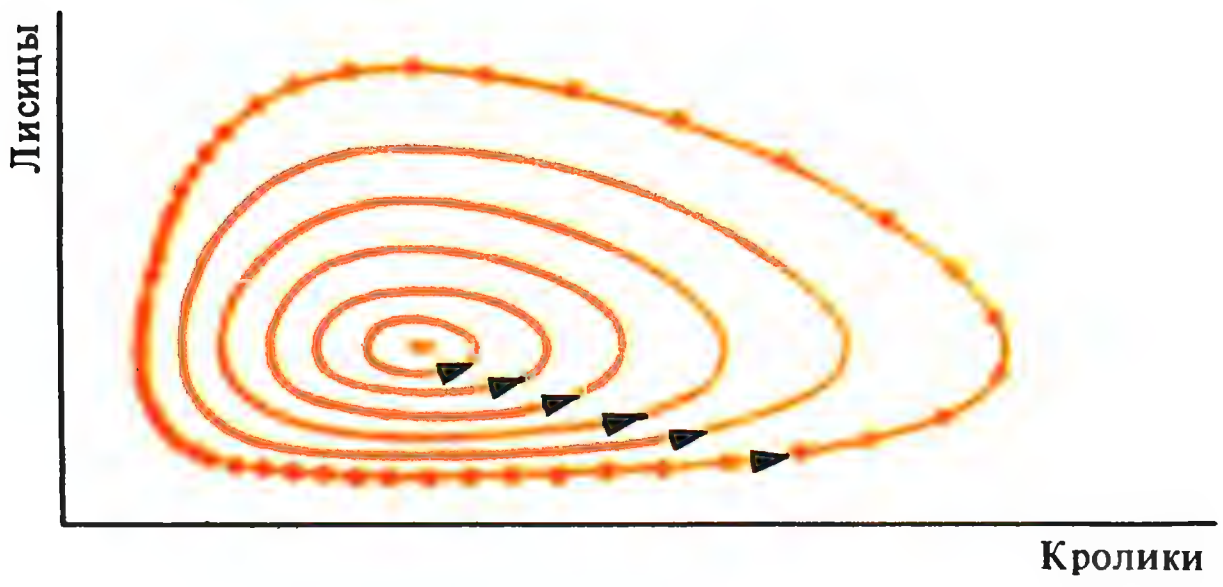
Лисицы → меха

(или, в «химической» записи, Л→М). Конечный продукт химической реакции (или мехá в нашем случае) выводится наружу из пробирки, биологической клетки (или экологической системы) и не играет непосредственной роли в дальнейшем ходе процесса. Этот конечный продукт можно, однако, рассматривать как носитель энергии, выводимой из системы, к которой она была вначале подведена (например, в виде травы). Таким образом, в экологической системе также существует поток энергии — аналогично тому как это имеет место в химической пробирке или биологической клетке.



Изменение численности популяций кроликов и лисиц во времени. Наличие периодичности означает возникновение экологической структуры.

Решающими во всей последовательности описанных процессов являются так называемые *автокаталитические* стадии. Этот сложный на вид термин означает лишь, что в ходе многоступенчатой реакции продукты какой-либо стадии инициируют процесс, характерный для предыдущей стадии. Это вполне аналогично тому, что называют положительной обратной связью: наличие какого-либо вещества стимулирует его дальнейшее производство. Иногда возникает аналогия с отрицательной обратной связью — очевидно, в том случае, если наличие данного вещества препятствует (ингибирует) его дальнейшее производство. В описанном нами процессе имеется две автокаталитические стадии с положительной обратной связью. Одна из них — это «производство» (рождение) кроликов от кроликов (точнее, кроликов, поедающих траву). Чем больше кроликов имеется, тем больше их рождается в дальнейшем, так что реакция автокатализа без ограничений привела бы к катастрофическому нарастанию, своего рода «тропическому ливню» следующих одно за другим поколений кроликов (что, кстати, действительно имело место в Австралии в середине прошлого века после завоза туда кроликов и при отсутствии их «антагонистов». — *Перев.*) Вторая автокаталитическая стадия — рождение лисиц от лисиц (точнее, от лисиц, поедающих кроликов). Если бы поступление кроликов было неограниченным и лисицы не истреблялись столь интенсивно, то эта стадия могла бы также привести к «тропическому ливню» лисиц. На стадии «кроличьего» автокатализа возникает потенциальная возможность резкого увеличения численности популяции кроликов (предполагается, что в кроличьем «раю» всегда достаточно травы). Однако аналогичная возможность резкого роста численности популяции лисиц имеется также на стадии «лисьего» автокатализа. Если последнее произойдет, то оно немедленно приведет к снижению численности кроликов, так как кролики нужны лисицам для дальнейшего воспроизводства себе подобных. Но автокаталитическая



Другой способ изображения описанной на предыдущем рисунке структуры состоит в нанесении численности обеих популяций на единый график. Начиная с данного первоначального состава (точки на плоскости), обе популяции эволюционируют, периодически возвращаясь, однако, к тому же самому значению. Таким образом, каждая начальная точка определяет одну траекторию. Точка в центре картины соответствует абсолютно устойчивой системе кролики — лисицы, численность популяций которых не изменяется, несмотря на непрерывно происходящие процессы рождения и смерти.

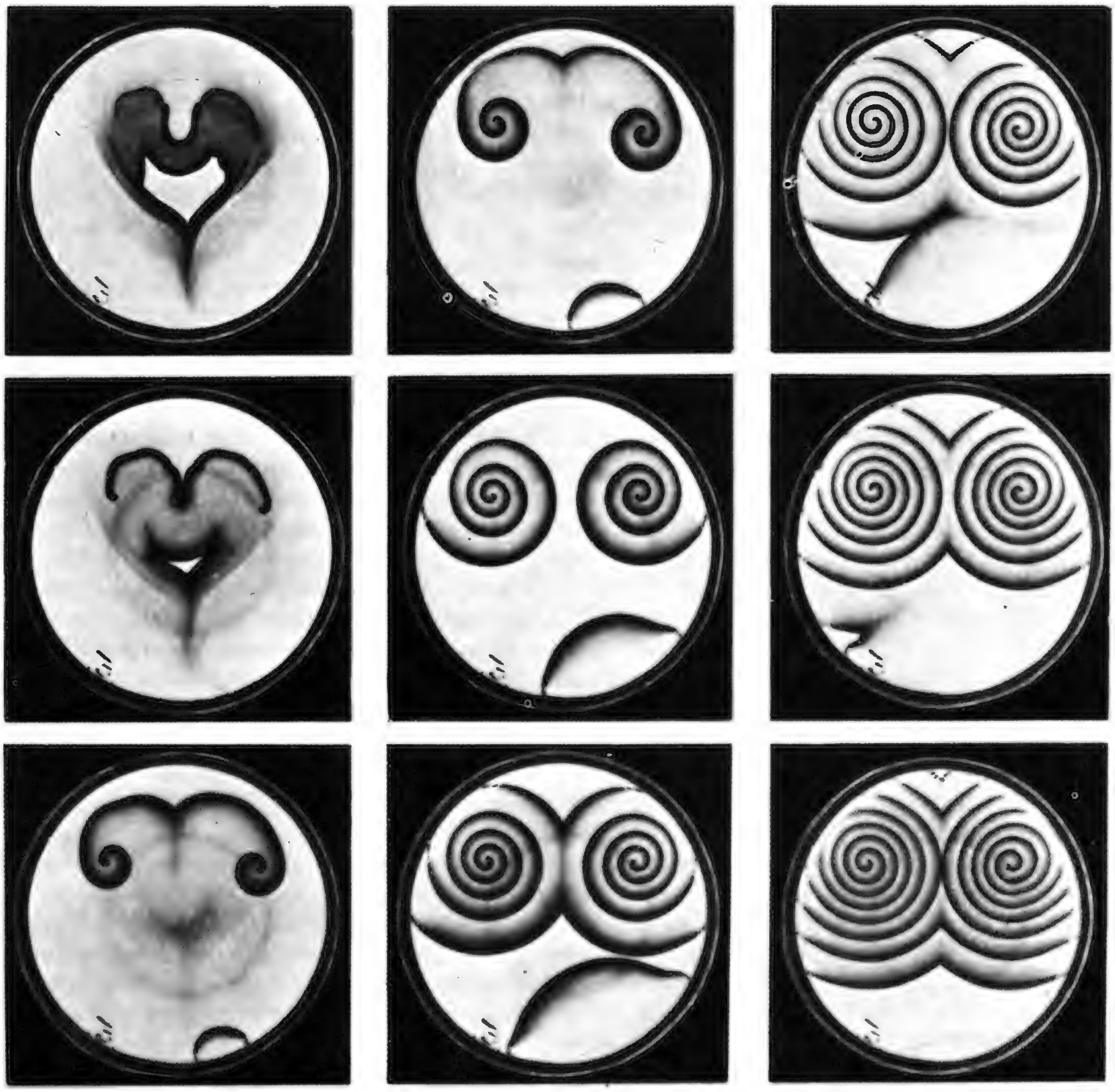
стадия усиливает не только подъем, но и спады; если лисицы будут интенсивно потреблять кроликов, то это приведет к резкому снижению рождаемости последних, а следовательно, к уменьшению численности их популяции. Но в этом случае уменьшится и численность популяции лисиц, так как они начнут ощущать нехватку кроликов, необходимых для их питания. Когда же вследствие этого численность лисиц резко упадет, кроличья популяция получит возможность и время для восстановления своей численности. Благодаря механизму автокатализа кролики смогут достичь этого довольно быстро, но как только они этого достигнут, по тем же самым причинам произойдет восстановление численности лисьей популяции.

Теперь читателю, по-видимому, совершенно ясно, что в действительности происходят *периодические* колебания численности популяций кроликов и лисиц, причем за нарастанием численности кроликов следует нарастание численности лисиц, которое сменяется уменьшением численности кроликов, сопровождающимся столь же резким снижением численности лисиц, затем новым подъемом численности кроликов и так далее. Иной, более компактный способ изображения меняющейся численности популяций кроликов[1] и лисиц (которым на рисунке соответствуют черная и коричневая линия), представлен на следующем рисунке; здесь они даны на одном графике, расположенном на так называемой *фазовой плоскости*. По горизонтальной оси плоскости отложена численность популяции кроликов, по вертикальной — популяции лисиц; время отмечается точками на кривой (называемой *фазовым портретом*, или *траекторией*. — *Перев.*). С течением времени численность обеих популяций меняется в соответствии с последовательным прохождением точек графика. Через некоторое время (конкретное значение зависит от быстроты поедания лисицами кроликов, а также от скорости размножения обоих видов) весь цикл начинается вновь. Поведение популяций при различных степенях плодовитости, а также различных способностях избегать истребления (и в свою очередь, если это возможно, охотиться на других) можно изучить количественно с помощью программы *Популяция* (приложение 3).

Теперь можно сформулировать основной результат проведенного обсуждения. Периодический цикл роста и падения численности популяций является *структурой*. Эта структура обладает временной упорядоченностью, или когерентностью, в том смысле, что численность популяции каждого вида в любой последующий момент времени можно предсказать, зная ее значение в данный момент, причем эти значения периодически изменяются во времени. Более того, описанная структура является *диссипативной*, поскольку поддержание когерентности в ней определяется в свою очередь поддержанием требуемого уровня поступления в систему травы, а также отвода из нее (естественным или искусственным путем) части лисиц. Существует поток энергии через систему, причем ее подводу соответствует снабжение травой (и в конечном счете энергией, полученной от Солнца и запасенной растениями). Отводу энергии соответствует в этом случае удаление мехов из рассматриваемой экосистемы (например, в ближайший к ней Дом моделей).

Реакции описанного типа, которые учитывают поведение всех видов живых организмов, входящих в экосистему, могут привести также и к возникновению *пространственных* структур. Мы убедились в том, что популяции рождаются и умирают, однако более детальная модель явления показывает, что эти процессы могут быть определенным образом упорядочены в пространстве, занимаемом экосистемой. Действительно, в рассматриваемой до сих пор модели реакции было сделано много упрощающих предположений (это особенно видно из описания программы *Популяция* в приложении 3). Например, в этой модели считается, что лисицы и кролики так хорошо питаются, что почти не могут двигаться и поедают только своих ближайших соседей, которые здесь же и родились (чтобы сделать модель экосистемы более реалистической, лисиц и кроликов следовало бы заменить конкурирующими растениями). Для обнаружения пространственной структуры необходимо позволить кроликам резвиться, а лисицам — более активно преследовать их. Иными словами, участвующим в «реакции» видам следует позволить *диффундировать* в их среде обитания.

Существуют бесспорные доказательства наличия пространственных упорядоченных



Пространственная периодичность обнаруживается в некоторых химических реакциях. На приведенной здесь серии фотографий показаны последовательные стадии такой реакции.

структур в реальных химических реакциях описанного типа. Последовательность представленных здесь фотографий наглядно демонстрирует, что происходит в одной из таких реакций. Возникновение пространственно упорядоченной структуры здесь совершенно очевидно, причем сама структура (называемая спиральной волной. — *Перев.*) достаточно красива. Хаосу удалось создать нечто близкое к искусству!

Возникновение сложности

Итак, мы убеждаемся в том, что последовательность отдельных процессов, в каждом из которых энтропия лишь возрастает (т. е. хаос во Вселенной при этом увеличивается), может приводить и к возникновению структур высокой степени сложности. Поэтому замечая какой-либо объект, обладающий сложной внутренней структурой, мы не должны сразу же

делать вывод о том, что этот объект является воплощением целенаправленного замысла. Он мог возникнуть естественно в результате определенной последовательности процессов, каждый из которых сам по себе не преследует никакой конкретной цели, а происходит в естественном направлении, по мере того как Вселенная погружается в хаос. Все это резюмируется в известном рассуждении Пэли о часах. Если вы нашли часы, говорит Пэли, то сложность их механизма не оставляет у вас сомнений в том, что часы были кем-то сконструированы, т. е. по крайней мере когда-то должен был существовать их конструктор. Далее, рассуждает Пэли, поскольку окружающий нас мир в целом устроен значительно сложнее часов, то космический путешественник, посетивший наш мир, не усомнился бы в том, что этот мир был «спроектирован» и что (по крайней мере когда-то) существовал его «создатель». Однако это рассуждение Пэли ошибочно. Если нам попадается кролик, у нас нет необходимости рассматривать его как результат некоего «проекта». Этот кролик (как и его собратья) возник как «промежуточный продукт» на долгом пути, которым Вселенная движется к своему вырождению и ухудшению качества энергии. Кролики, как и цветки примулы, поросята или даже мы, люди, — всего лишь элементы гигантской сети взаимосвязей, имеющей поистине космические масштабы. Именно благодаря таким локальным нарушениям общей тенденции к деградации энергии становится возможным возникновение временных упорядоченных структур — хотя деградация неуклонно влечет Вселенную к состоянию полного равновесия.

Существует множество способов убедиться в том, что разветвленная система («сеть») взаимозависимых простых процессов может привести к возникновению сложной структуры[1] и тем самым ввести в заблуждение «стороннего наблюдателя», побуждая его предположить существование определенного замысла и «творца». Мы рассмотрим этот вопрос с помощью двух математических игр, которые первоначально были рассчитаны на использование фишек и доски, но гораздо удобнее реализуются на компьютере. (Соответствующие распечатки программ для этих игр приведены в приложении 3; именно с их помощью были получены приведенные далее иллюстрации.)

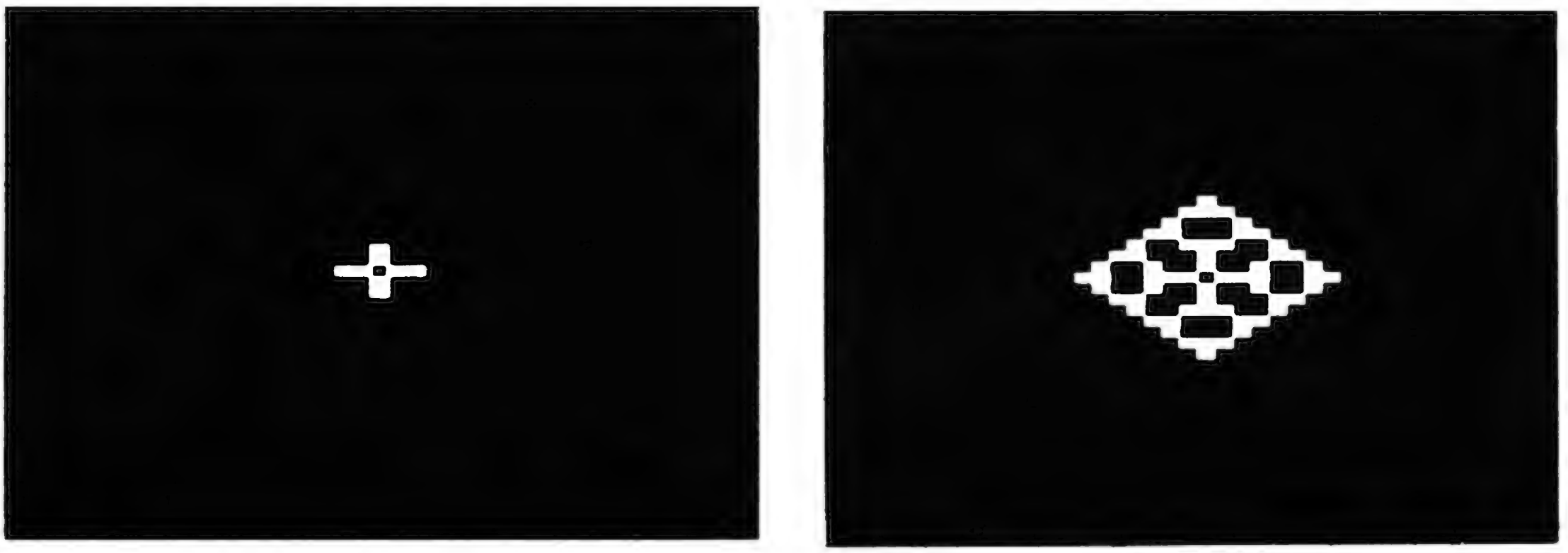
Первая из игр под названием *Воспроизведение* была создана Станиславом Уламом; автор лишь слегка видоизменил ее с тем, чтобы получить более наглядные иллюстрации. Игра проходит следующим образом. Фишка помещается в центр доски. Следующее «поколение» образуется путем размещения новых фишек по всем пустующим ячейкам доски так, чтобы непосредственным (ближайшим) соседом каждой фишки была одна и только одна заполненная ячейка. (При этом ближайшими соседями любой ячейки считается четыре других, расположенные к северу, югу, востоку и западу от данной; «диагональные» ячейки ближайшими соседями не считаются.) Затем то же правило применяется снова, после чего «дедовское» поколение (в нашем случае — единственная центральная фишка) убирается с доски. После проведения следующего этапа рождения «детей» с доски убирается второе поколение (четыре фишки), ставшее теперь «дедовским». Далее описанная процедура повторяется сколь угодно много раз[2].

Геометрические структуры, «вырастающие» из одного посеянного в центре доски «зернышка», изображены на представленной здесь серии рисунков. Развиваясь, эти структуры приобретают в итоге поразительную сложность, хотя лежащая в основе их построения процедура чрезвычайно проста. Еще более сложные структуры можно получить, помещая на доску первоначально более одной фишки — «зернышка» (программа, приведенная в приложении 3, не учитывает этого обобщения, но ее можно без труда адаптировать для этого случая). Резко возрастает сложность возникающих «узоров» и в случае еще одной простой модификации игры. «Дедовское» поколение, как и ранее, уходит со сцены (причем «дети»

---

[1] Подобные процессы относятся к классу процессов с *самоорганизацией* и составляют предмет весьма обширной и быстро развивающейся междисциплинарной отрасли науки, называемой *синергетикой*. — *Прим. перев.*

[2] Описанная процедура весьма напоминает построение так называемого «ковра Серпинского» на плоскости или других, более общих фигур, относящихся к канторовым множествам. — *Прим. перев.*



Несколько последовательных стадий, возникающих в ходе игры *Воспроизведение*; игра начинается с единственного центрального «зародыша».

могут рождаться и на освобожденных «дедами» ячейках), однако их пребывание на доске теперь отмечается «надгробными памятниками» — ячейками какого-либо произвольно выбранного цвета. Если действительно осуществить такую процедуру для каждого уходящего поколения, то мы получим удивительные цветные узорные структуры.

Подчеркнем, что едва заметное усложнение исходного процесса приводит в обоих случаях к существенному возрастанию степени сложности результирующей структуры. В реальном мире с его бесчисленным количеством взаимосвязанных и взаимообусловленных явлений воспринимаемая нами сложность той или иной структуры может показаться совершенно немыслимой. Поэтому «сторонний наблюдатель», поддавшись искушению, может легко сделать поспешный вывод об изначально присущей миру внутренней сложности. Мы, однако, придерживаемся иной точки зрения, и считаем, что если простые процессы могут «сцепляться» друг с другом, приводя к возникновению сложных явлений и структур, то нет необходимости предполагать наличие необычайной изначальной сложности. Поистине восхищения заслуживает изобретательность, с которой природа столь тонко и разнообразно маскирует простоту под сложность.

Другой тип игр позволяет проиллюстрировать еще один аспект этого «маскарада простоты». Вероятно, одна из самых знаменитых математических игр — это игра под названием *Жизнь*, придуманная кембриджским математиком Дж. Г. Конвеем. В этой игре только два, причем очень простых, правила — это правила, определяющие «рождение» и «смерть».

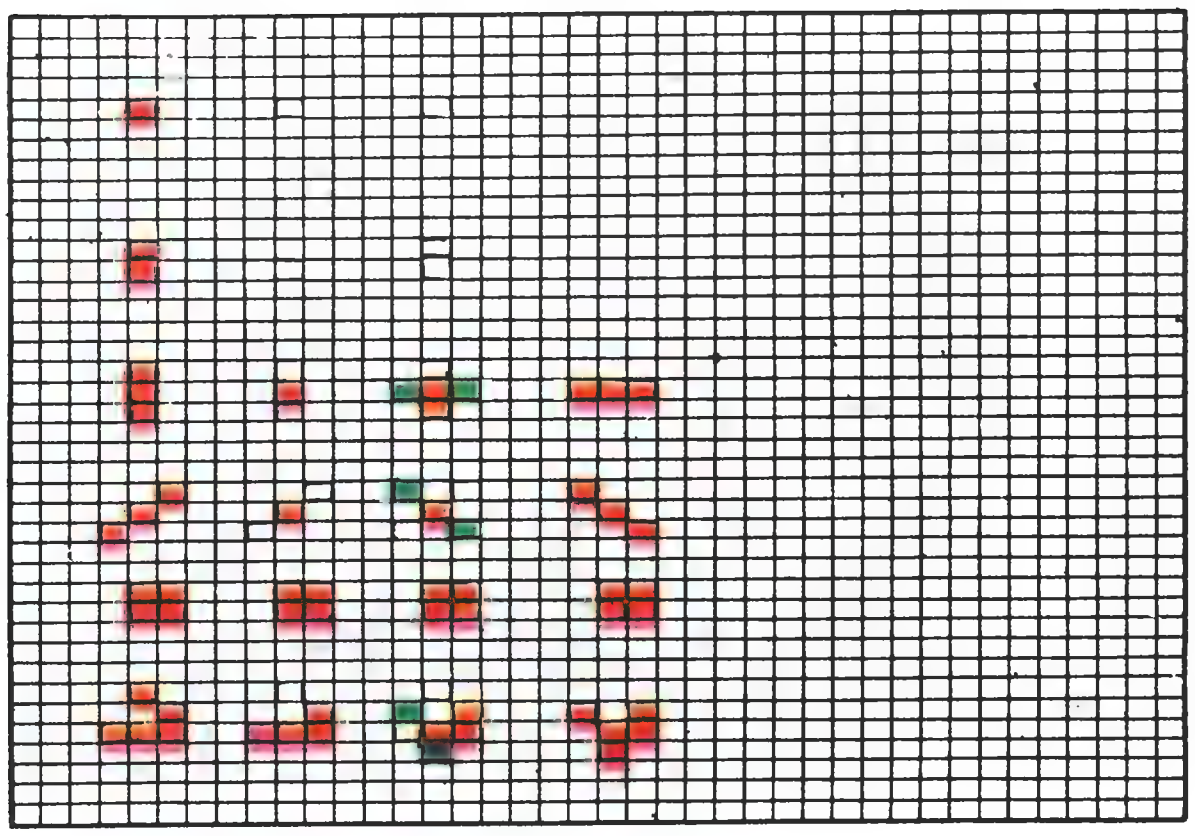
Если следы прежних «поколений» фишек отмечать произвольно выбранным цветом (но одинаковым для всех фишек, входящих в это поколение), то в результате игры *Воспроизведение* образуются более сложные структуры.

Рождение. Фишка может «родиться» в любой ячейке с тремя и только тремя соседями.
Смерть. Фишка «умирает» от одиночества, если у нее становится менее двух соседей. или от тесноты, если таких соседей становится более трех.

Ближайшими соседями в игре *Жизнь* считаются все восемь квадратных ячеек, примыкающих к данной, в том числе и диагональные ячейки (а не только четыре — северная, южная, западная и восточная, — как это было в игре *Воспроизведение*).

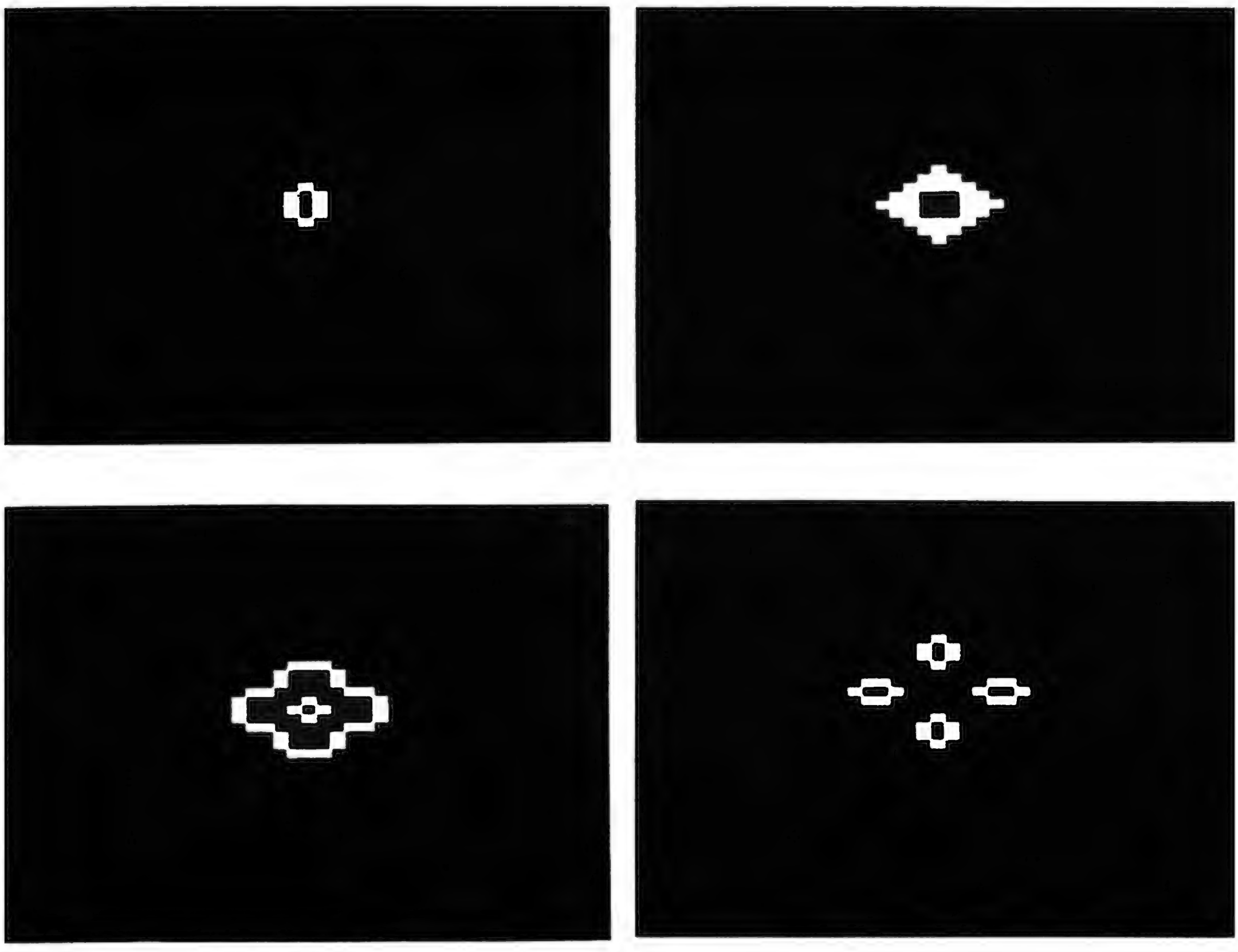
Применение этих правил проиллюстрировано на рисунке. На каждом этапе игры следует пройтись по всему существующему в данный момент поколению, т. е. геометрической конфигурации фишек, и отметить ячейки, в которых предстоит «рождение» или «смерть» каких-либо конкретных фишек. Затем существующая конфигурация дополняется вновь рожденными фишками, тогда как окончившие свою жизнь фишки изымаются из нее; при этом оба процесса проходят одновременно. Таким образом, вновь рожденные фишки не обзаводятся «детьми» до тех пор, пока полностью не сменится поколение (в том смысле, что все потенциальные «родители» успеют обзавестись «детьми», а обреченные на смерть фишки будут идентифицированы и также успеют внести свой вклад в процесс рождения новых фишек).

Этот несложный набор правил приводит к нетривиальному поведению конфигураций фишек; проиллюстрируем это на двух простых и одном чуть более сложном примерах. (Более трудные примеры можно найти в источниках, указанных в списке литературы; подроб-



1 2 3 4

Иллюстрация к правилам игры под названием *Жизнь*. Колонки слева направо соответствуют последовательным стадиям игры. В колонке 1 изображены шесть зародышей. В колонке 2 на некоторые фишки легла «печать смерти» (они показаны черным цветом). В колонке 3 зеленым цветом показаны места будущих рождений («смертники» пока еще вносят свой вклад). В колонке 4 все рождения и смерти состоялись, и в жизнь вошло новое поколение.



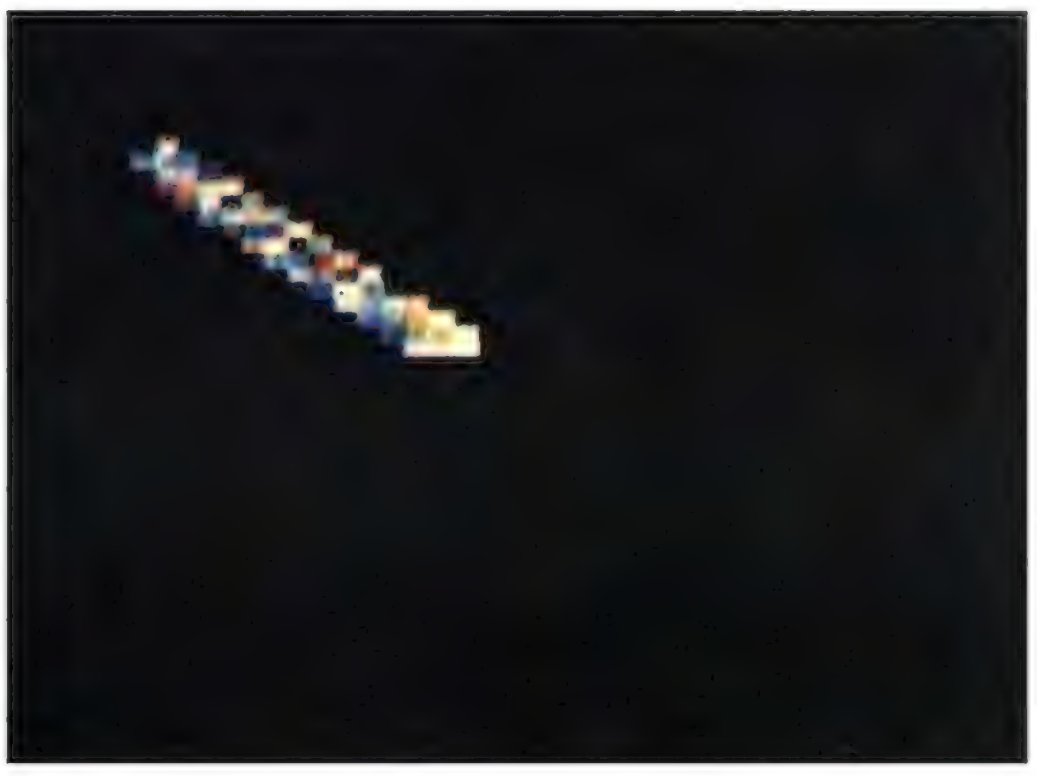
На рисунке изображены: зародыш, две промежуточные структуры и значительная устойчивая структура, возникающая после смены 16 поколений.

Если отмечать следы уходящих поколений произвольно выбранным цветом (но одним для каждого поколения), то возникают структуры более сложные, чем на предыдущем рисунке.

нее процесс игры можно изучить с помощью программы *Жизнь*, приведенной в приложении 3).

Первый пример представлен серией из четырех рисунков, где «зародыш» (вверху слева) после смены 16 поколений превращается в «цветок» (внизу справа). Возникающая структура еще более усложняется, если исчезающие поколения не уходят бесследно: их былое местонахождение помечается цветной краской (совершенно произвольной, но для каждого поколения одной и той же). Следует обратить внимание на два важных аспекта. Во-первых, из очень простого «зародыша» возникли достаточно сложные геометрические структуры; при этом, как мы видели, ни предварительного «проекта» такой структуры, ни тем более заранее поставленной цели ее построения практически не было. Легкая и непринужденная, но закономерная игра простоты привела к пышному расцвету и закреплению едва наметившейся сложности. Во-вторых, возникшая структура обладает *устойчивостью*. После того как действие правил игры привело к появлению цветка из зародыша, дальнейших изменений уже не происходит, поскольку какие-либо случаи рождения или смерти в этой конфигурации не допускаются. Таким образом, наши простые правила по отношению к сложным структурам играют роль не только «повивальной бабки», но и вечной «няньки» на все последующие времена. Иначе говоря, эти правила не только порождают устойчивые структуры, но и сами обеспечивают их устойчивость.

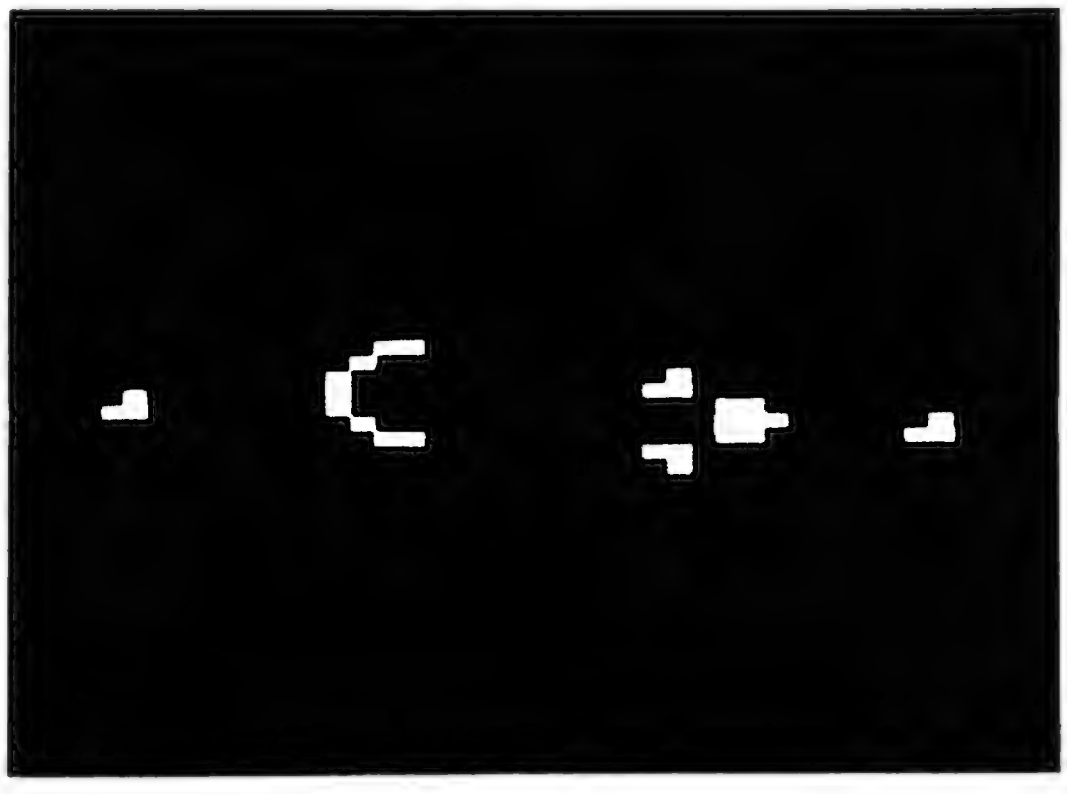
В качестве следующего примера рассмотрим структуру, изображенную на трех других рисунках. В ходе игры «лемминг» (маленький пушистый зверек), сидящий в верхнем левом углу (левый рисунок) пробирается через все игровое поле; при этом после смены каж-



Изображенный на левом рисунке «зародыш» пробирается через всю вселенную к ее краю, причем внешне это путешествие выглядит вполне целенаправленным. Некоторые авторы называют этот объект «планером», мы же назовем его «лемминг» (по имени маленького пушистого зверька — пеструшки). Если каждое из предшествующих поколений лемминга отмечать каким-то одним цветом, то при своем движении он оставит красивый цветной след из «надгробных камней».

дых четырех поколений «лемминг» восстанавливает свою исходную форму и движется — на первый взгляд совершенно без всякой цели — к краю поля, являющегося для него «вселенной». След «лемминга» можно сделать видимым, если ставить цветные «надгробия» уходящим поколениям, образующим тело «лемминга» (средний и нижний рисунки). Кажущаяся целенаправленность поведения «лемминга» не более чем *иллюзия*: он просто следует своей природе, определенной «правилами игры», т. е. простыми физическими законами, описывающими свойства той малой «вселенной», где обитает «лемминг».

В третьем примере используется более сложный «зародыш», т. е. начальная конфигурация. По-видимому, практически невозможно заранее определить и предсказать, какие искажения и деформации произойдут с этим «зародышем» в ходе игры под названием *Жизнь* — для этого необходимо сыграть в нее! Оказывается, однако, что зародыш вырастает в структуру, которая воспроизводится вновь всякий раз после смены тридцати поколений; примечательно, что в ходе этого процесса рождается «лемминг»! По мере того как проходят тридцать поколений, необходимых для «вынашивания» следующего «лемминга», первый «лемминг» в своем бесцельном блуждании достигает края «вселенной» и исчезает там. Таким образом, исходная структура способна до бесконечности порождать «леммингов», которые затем неизбежно стремятся к своему роковому концу. Итак, в нашем третьем примере исходная простота обернулась сложностью (в виде геометрических структур), устойчивостью (в виде периодического самоповторения), целенаправленностью (в виде стремления к уничтожению, воспринимаемого как заранее предопределенное свойство)



Изображенная здесь сложная структура по мере своего развития превращается в «пушку», которая всегда будет выстреливать в «леммингов». (Из книги: Gardner M. Wheels, Life and Other Mathematical Amusements. — W. N. Freeman and Company, 1983.)

и, наконец, потенцией (в виде неисчерпаемой способности к воспроизводству новых структур).

Общее глубокое свойство всех описанных игр состоит в том, что каждая из них обнаруживает следующее: такие важнейшие атрибуты нашей Вселенной, как сложность, устойчивость и кажущаяся целенаправленность есть следствие очень простых явлений, управляемых не слишком жесткой системой правил (законов). Разумеется, игры — это не более чем аналогии, воспринимаемые всего лишь как аллегории. Однако, как это ни удивительно, они во многих отношениях действительно моделируют процессы, происходящие в реальном мире. Допустим, например, что существует некая цепочка взаимосвязанных химических реакций, каждая из которых в отдельности представляет собой один из возможных путей, по которым Вселенная может погружаться в хаос (однако не может возвращаться вновь в более раннее состояние, поскольку спонтанное установление порядка весьма маловероятно). Как мы убедились, следствиями таких реакций могут быть столь сложные явления, как жизнь и сознание. В мире нет ничего более удивительного, чем сознание, разум человека; тем большее удивление вызывает то, что в своей глубинной основе оно обусловлено весьма простыми явлениями.

Апофеоз парового двигателя

Один из первых уроков, извлеченных нами из анализа работы парового двигателя, проведенного в рамках классической термодинамики, состоял в понимании различия между теплотой и работой. Далее мы вслед за Клаузиусом убедились в том, что работа и теплота различаются на микроскопическом уровне в том смысле, что работа является способом передачи энергии упорядоченного движения, тогда как теплота — неупорядоченного. В частности, мы вполне осознали тот факт, что работа — это способ, а не предмет. Затем, постепенно разматывая клубок явных и скрытых следствий, особенно тех, что вытекают из различия между теплотой и работой и выражены во втором начале термодинамики, мы смогли, в частности, уточнить понятие структуры.

Теперь, однако, мы вплотную подошли к пониманию того, что, согласно принятому в этой главе определению, *работа тоже является структурой*! Это действительно так, поскольку мы решили отождествить упорядоченность со структурой, не уточняя, о какой именно форме упорядоченности идет речь. Если газ совершает работу, выталкивая поршень из цилиндра, то упорядоченное движение атомов является разновидностью (одним из типов) структуры.

Более того, упорядоченное движение, которое мы называем работой, сопровождается потоком энергии. Уточняя взгляды Карно, мы установили, что поток энергии от горячего тела к холодному необходим для действия двигателя, т. е. этот поток способствует совер-

шению работы. Следовательно, поскольку структура, называемая работой, прекращает свое существование, если исчезает поток энергии, работа является к тому же *диссипативной структурой* (в этом смысле можно считать работу «предметным» объектом).

Теперь, рассматривая второе начало термодинамики с новой точки зрения, мы начинаем убеждаться в его универсальности. Полное преобразование теплоты в работу соответствовало бы спонтанному возникновению структуры, поскольку неупорядоченное движение частиц системы проявилось бы во внешнем мире как упорядоченное движение частиц таких тел, как поршни и грузы. Структура, называемая работой, не более способна к спонтанному возникновению, чем любая другая структура, привычная нам в этом качестве. Тем самым по существу все содержание второго начала термодинамики сводится к утверждению, что никогда еще не наблюдалось (и по-видимому, не будет наблюдаться) спонтанное возникновение какой-либо устойчивой структуры из хаоса. Соборы, дома, коровы и люди не могут возникать сами по себе, спонтанно, точно так же работа не может спонтанно возникать из хаоса. Второе начало термодинамики — это глобальное отрицание возможности самопроизвольного возникновения структур.

Сказанное не означает, однако, что структуры вообще не могут возникать. Нам известно, каким образом можно совершить работу, и мы видели, что обычные структуры всех уровней сложности могут образовываться из имеющегося «подручного» материала. В этом смысле рождение растения из семени или ребенка от родителей в точности аналогично совершению работы двигателем. В каждой из этих ситуаций упорядоченность как бы «впечатывается» в ту или иную локальную область Вселенной, будь то группа атомов вблизи корней растения, атомов усвоенной нами пищи или (что всего проще и нагляднее) атомов, составляющих поршень двигателя. Существенно, что во всех этих случаях упорядоченность выглядит как бы внутренне преходящей: она разрушается, превращаясь в полную неупорядоченность, когда структура перестает снабжаться потоком энергии извне. Поршень (в качестве рабочего органа двигателя) «умирает», как и человек, едва лишь прекращается процесс рассеяния, диссипации энергии. Прах (символ неупорядоченности) обращается в прах; между этими этапами возможно временное существование разветвленной живой структуры. Чтобы жить, мы должны «диссипировать» (рассеивать энергию), поддерживая быстро преходящее неравновесное состояние; образно говоря, полное равновесие равнозначно смерти.

Упорядоченность возникающей структуры обусловлена тем, что где-либо в другом месте порождается еще большая неупорядоченность. Локальный структурный порядок может возникать, если он связан с еще большим разрушением и сопровождающим его беспорядком где-либо в другой области. Этот неопределенный «адрес» может оказаться совсем рядом — подобное происходит, например, при разрушении молекулы АТФ и АДФ внутри живой клетки. Но описанная компенсация возможна и на большом удалении. Так происходит, например, когда два ядра сливаются в одно в глубинах Солнца, а выделившаяся при этом энергия термоядерного синтеза, устремляясь к Земле, усваивается в конце концов растущим стебельком травы. *Простейший* пример возникновения структуры за счет увеличения хаоса представляет собой тепловой двигатель, где неупорядоченность, возникающая в холодильнике, превосходит упорядоченность, сообщенную поршню. Результатом совместных процессов, происходящих в нагревателе и холодильнике, является разрушение структуры, поскольку энергия теряет свое качество при переходе от горячего тела к холодному. Однако конкретное «сцепление» деталей (т. е. конструкция) двигателя таково, что в процессе диссипации энергии может возникать определенная структура, которую и воспринимают частицы поршня. Эту структуру мы обычно называем работой.

Точно таким же способом (разумеется, в принципе, а не в деталях) и мы — являясь диссипативными структурами — в результате своей жизнедеятельности производим определенные деструктивные изменения в других частях Вселенной, создавая при этом ряд упорядоченных структур. Это продолжается до тех пор, пока способность наших бренных тел к восприятию внешних воздействий не снижается настолько, что мы уже не в состоянии

Вот как порой проявляет себя простота. (Уильям Гэрнетт.)

поддерживать эффективно действующую связь с окружающими нас процессами диссипации; тогда мы скатываемся к равновесию и умираем. Но прежде чем это произойдет, мы можем сказать, что создавали себя из хаоса, используя его для того, чтобы ощутить нашу, хотя и преходящую, устойчивость и насладиться своим существованием.

Итак, мы начали наше повествование с паровой машины и усовершенствований, которые внес Карно. Изложенные при этом идеи привели нас к пониманию способов преобразования теплоты в работу и убедили в том, что наличие потока энергии сопровождается ее рассеянием, или диссипацией. Основываясь на втором начале термодинамики, мы установили, что качество энергии неуклонно понижается; по мере того, как она все более вырождается и наступает состояние хаоса, все события и явления становятся существенно необратимыми. Природа в целом несколько напоминает паровой двигатель — правда значительно более совершенный. Энергия диссипирует везде и всегда; мир — это средоточие явлений вырождения. Однако процессы рассеяния энергии столь хитроумно канализированы и переплетены друг с другом, что мир не коллапсирует быстро и бурно сразу после своего образования — в нем неторопливо разворачиваются самые разнообразные события. В процессе постепенного «разматывания» клубка событий локально возникают различные структуры, и хотя все они преходящи, некоторые из них способны существовать миллионы лет.

Мы — дети хаоса, и глубоко в основе каждого изменения скрыт распад. Изначально существует только процесс рассеяния, деградации; все захлестывают волны хаоса, не имеющего причин и объяснений. В этом процессе отсутствует какая-либо изначальная цель, в нем есть только непрерывное движение. Однако, как мы убедились, и в этом движении возможны различные направления, выбор которых диктуется случаем.

Но несмотря на это, мы способны бросить взгляд вокруг себя и узреть красоту окружаю-

щей природы; мы можем заглянуть внутрь себя, испытав способность мыслить и осознать увиденное; наконец, мы можем просто получать удовольствие от жизни и наслаждаться ее дарами. Все это вселяет в нас уверенность, что природа куда как более щедра[1]. Однако это всего лишь эмоции, и не они должны занимать наш разум. Наука и паровой двигатель — вот предметы нашего интереса здесь, и они позволили нам на страницах этой книги постичь необычайное величие простоты, таящейся в сложном.

---

[1] С этой поэтической мыслью автора прямо перекликается строфа из известного стихотворения Б. Л. Пастернака «Когда разгуляется» (1956):

Природа, мир, тайник вселенной,
Я службу долгую твою,
Объятый дрожью сокровенной,
В слезах от счастья отстою!

— *Прим. перев.*

ПРИЛОЖЕНИЯ

ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЙ 1

Международная система единиц (СИ), в настоящее время широко принятая, основывается на таких единицах, как килограмм (кг), метр (м), секунда (с) и ампер (А). Эти единицы вместе с несколькими другими являются *основными единицами* системы, из которых могут быть получены производные единицы для всех физических величин.

Сила измеряется в *ньютонах* (Н). Сила в 1 Н сообщает массе в 1 кг скорость 1 м/с за 1 с. Формально 1 Н = 1 кг • м/с^2. Небольшое яблоко массой 100 г, висящее на дереве, испытывает силу притяжения к Земле, равную примерно 1 Н. Сила, которую мы испытываем, удерживая эту книгу, массой примерно 500 г, составляет около 5 Н.

Энергия измеряется в *джоулях* (Дж). Энергия, равная 1 Дж, тратится при перемещении тела на 1 м, если для этого приходится прилагать силу в 1 Н. Формально 1 Дж = 1 Н • м = 1кг • м^2/с^2. (Чтобы поднять эту книгу на 1 м, надо затратить около 5 Дж энергии; при каждом ударе человеческого сердца затрачивается энергия около 1 Дж.) На практике джоуль часто оказывается слишком малой величиной; в таких случаях энергия обычно выражается в *килоджоулях* (1 кДж = 1000 Дж). Например, энергия, потребляемая при нагревании 1 кварты (0,946 л) воды от комнатной температуры до точки кипения, составляет примерно 18 кДж.

Мощность выражается в *ваттах* (Вт). Источник мощностью 1 Вт вырабатывает энергию со скоростью 1 Дж/с. Формально 1 Вт = 1 Дж/с (100-ваттная электрическая лампочка потребляет энергию со скоростью 100 Дж/с; человеческое тело при нормальной деятельности потребляет мощность 100 Вт, причем существенная часть ее идет на обеспечение работы мозга. Часто мощность выражается в киловаттах (1 кВт = 1000 Вт) и мегаваттах (1 МВт = 10^6 Вт). (Солнце излучает энергию мощностью 70 МВт в расчете на 1 м^2 поверхности; на земном экваторе средний годовой поток солнечной энергии составляет около 1,4 кВт/м^2.)

Однако довольно часто используются старые единицы измерения. Так, сила иногда выражается в динах, мощность — в лошадинных силах, а энергия — в эргах и калориях. В диетологических расчетах широко используется большая калория, или килокалория (в отличие от калории). Ниже приводится таблица для перевода единиц из одной системы в другую.

Таблица 1. Перевод единиц

Величина	Единица	Эквивалент в СИ
Сила	1 дина	10^{-5} Н
Энергия	1 эрг	10^{-7} Дж
	1 калория (кал)	4,184 Дж
	1 большая калория (ккал)	4,184 кДж
	1 электронвольт (эВ)	1,602 · 10^{-10} Дж
Мощность	1 лошадиная сила (л. с.)	0,746 кВт

Температура выражается в кельвинах (К). Величина кельвина совпадает с величиной градуса Цельсия (одна сотая шкалы Цельсия), так что точки замерзания и кипения воды отличаются друг от друга на 100 К. На шкале Кельвина точка замерзания воды (0°С) соответствует 273,15 К. Для перевода температур из шкал Цельсия (t°С), Фаренгейта (t°F) и Ранкина (T°R) в шкалу Кельвина (T) можно использовать следующие соотношения:

$$T = [273{,}15 + (t°C)]\,K,$$
$$T = [255{,}37 + (5/9)\ (t°F)]\,K,$$
$$T = [(5/9) \cdot (T°R)]\,K.$$

Шкала Ранкина аналогична шкале Кельвина, но величина 1 градуса в ней совпадает с величиной 1 гра-

дуса по шкале Фаренгейта; поэтому ее можно считать разновидностью «старомодной» абсолютной шкалы температур. Термодинамические соотношения (например, к. п. д. цикла Карно), приведенные в основном тексте и в приложении 2, справедливы как для шкалы Ранкина, так и для шкалы Кельвина; первая из них чаще используется в инженерной практике, а вторая по существу стала универсальной в физике и химии[1].

2 ФОРМУЛЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

В этом приложении представлены некоторые формулы и соотношения классической термодинамики. Ряд из них записан для *идеального газа*, т. е. системы частиц, описывающейся уравнением состояния $pV = nRT$, где p — давление газа; V — его объем; T — температура, n — количество газа в молях, R — постоянная величина, называемая *универсальной газовой постоянной*; $R = 8{,}314$ Дж/К · моль; ее универсальность проявляется в том, что она имеет одно и то же значение для всех газов и встречается также в выражениях, вообще не связанных со свойствами газов. Постоянная R связана с *постоянной Больцмана* k простым соотношением $R = kN_A$, где $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ — число Авогадро (число молекул в одном моле). Таким образом, постоянная Больцмана $k = 1{,}381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Термодинамические функции

Когда к системе подводится теплота извне или над системой совершается работа, ее *внутренняя энергия* U изменяется на величину $\triangle U$. Если обозначить количество теплоты, подведенное к системе, через q, а работу, совершенную над системой, через w, то (согласно первому началу термодинамики) $\triangle U = q + w$. Если газ расширяется при давлении p, то при бесконечно малом изменении его объема dV совершаемая над газом работа $dw = -pdV$. Если в процессе расширения давление газа почти в точности уравновешивается внешним давлением, процесс является *обратимым*. (Согласно более общему определению, обратимым называется такой процесс, который может быть проведен в обратном направлении путем бесконечно малого изменения условий.)

Энтальпия H системы (ранее эта величина называлась теплосодержанием) связана с внутренней энергией соотношением $H = U + pV$. Важность этой величины обусловлена тем, что, зная изменение энтальпии системы, мы можем предсказать количество энергии, которое система отдает в форме теплоты, если процесс проходит при постоянном давлении (это обычно характерно для реакций горения и многих других). Таким образом, для процессов при постоянном давлении $\triangle H = q$. Это означает, что если реакции соответствует изменение энтальпии, равное — 100 кДж, то при условии постоянства давления в ходе этой реакции может выделиться 100 кДж теплоты. *Экзотермические* реакции сопровождаются понижением энтальпии (и потому происходят с выделением теплоты); напротив, *эндотермические* реакции сопровождаются повышением энтальпии и, следовательно, поглощением теплоты. Так называемая «скрытая теплота» испарения или плавления (а также других фазовых переходов первого рода. — *Перев.)* по существу есть не что иное, как изменение энтальпии, сопровождающее эти процессы.

Несмотря на то что *абсолютные* значения энтальпии и внутренней энергии измерить нельзя, *изменения* этих величин можно легко определить, наблюдая за передачей теплоты в ходе процесса. *Энтальпия процесса образования* какого-либо соединения — это изменение энтальпии, сопровождающее образование этого соединения из составляющих его элементов; *энтальпия процесса горения* — изменение энтальпии, сопровождающее полное сгорание соединения, как правило, до стадии образования двуокиси углерода и воды (в отечественной литературе широко используется также эквивалентное понятие *удельной энергии химической связи. — Перев.)*. Значения изменений энтальпии в некоторых практически важных процессах приведены в табл. 2. Чтобы получить изменения энтальпии, сопровождающие другие реакции, эти значения можно различным образом комбинировать друг с другом. Например, энтальпию горения метана можно выразить через энтальпию образования самого метана, а также энтальпию образования кислорода, двуокиси углерода и воды.

---

[1] Заметим, что по действующим в СССР государственным стандартам обязательной к применению во всех областях науки и техники является именно система СИ (так называемая британская система единиц, к которой относятся шкалы Фаренгейта и Ранкина, используются в Англии и США, но постепенно они вытесняются более удобной метрической системой единиц). — *Прим. перев.*

Таблица 2. Изменения* энтальпии $1/\Delta H$

Процесс	H, кДж/моль	Процесс	H, кДж/моль
Таяние льда при 0°С	6,01	Горение глюкозы	—2816,00
Кипение воды при 100°С	40,66	Образование воды из водорода	
Горение метана	—890,00	и кислорода	—285,80
Горение бензина	—3268,00		

* Если температура особо не указана, то она считается равной 25°С. Число молекул в моле равно числу Авогадро.

Теплоемкость системы связана с повышением температуры, которое происходит в системе при сообщении ей определенного количества теплоты: чем больше теплоемкость системы, тем меньше повышается ее температура. Теплоемкость зависит от условий проведения процесса; как правило, используется теплоемкость двух видов: при постоянном объеме (C_V) и постоянном давлении (C_p); $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, а $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$. В случае идеального газа эти величины связаны между собой соотношением $C_p - C_V = nR$.

Энтропия S системы определяется следующим образом: если бесконечно малое количество энергии dq передается обратимым способом в виде теплоты при температуре T, то энтропия изменяется на величину $dS = dq/T$. Объединяя это соотношение с предыдущими, можно получить связь между энтропией $S(T)$ вещества при температуре T и его энтропией $S(0)$ при $T = 0$:

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \{C_p(T)/T\}dT.$$

Следовательно, измеряя теплоемкость во всем интервале температур от самых низких до интересующего нас значения, можно вычислить энтропию. Согласно *третьему началу термодинамики* (теорема Нернста), при $T = 0$ для идеальных кристаллических форм веществ можно считать $S(0) = 0$. Некоторые типичные значения энтропии приведены в табл. 3. Изменение энтропии в ходе реакции можно вычислить, складывая и вычитая энтропии веществ, участвующих в реакции, аналогично тому, как изменение энтальпии при образовании какого-либо вещества можно определить, складывая значения энтальпии образования отдельных составляющих.

Таблица 3. Значения* энтропии

Вещество	S, Дж/К · моль	Вещество	S, Дж/К · моль
Алмаз	2,4	Этанол (этиловый спирт)	160,7
Металлическая медь	33,1	Газообразный водород	130,6
Сульфат меди	300,4	Газообразный кислород	205,0
Вода	69,9		

* Приведенные значения относятся к температуре 25°С и атмосферному давлению.

Изменения энтропии для простых процессов можно рассчитать теоретически. Так, изменение энтропии в процессе изотермического расширения идеального газа от объема V_1 до объема V_2 дается выражением

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

Изменение энтропии при смешении n_1 молей одного идеального газа с n_2 молями другого газа (при условии постоянства давления и температуры) имеет вид

$$\Delta S = nR\{x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2\},$$

где $n = n_1 + n_2$, а x_1 и x_2 — отношения $\frac{n_1}{n}$ и $\frac{n_2}{n}$ соответственно. Именно это выражение мы использовали в гл. 6, рассматривая процесс смешения.

Множитель Карно, характеризующий эффективность (или к.п.д.) процесса преобразования теплоты в работу, был получен в гл. 2; он имеет вид $w/q = 1 - T_{хол}/T_{гор}$. Соответствующий множитель для холодильной машины выражается аналогичной формулой с той разницей, что $T_{гор}$ и $T_{хол}$ меняются местами. Если считать, что рабочим телом является идеальный газ, то к.п.д. *цикла Карно* можно выразить таким образом:

$$w/q = 1 - (V_A/V_D)^{\gamma - 1},$$

где $\gamma = C_p/C_V$ — коэффициент Пуассона, равный для воздуха 1,40. Для *стандартного воздушного цикла Отто* к.п.д. равен

$$w/q = 1 - (1/r)^{\gamma - 1},$$

где $r = V_F/V_C$ — *степень сжатия*. Для *стандартного воздушного цикла Дизеля* к.п.д. равен

$$w/q = 1 - A/\gamma B r^{\gamma - 1},$$

где $A = [(V_D/V_C)^{\gamma - 1}] - 1$; $B = (V_D/V_C) - 1$. Эти выражения позволяют определить зависимость к.п.д. от глубины рабочего хода поршня и от свойств рабочего тела — газа (посредством коэффициента γ).

Свободная энергия (или *функция*) *Гельмгольца A* определяется следующим образом: $A = U - TS$; с ней тесно связана *свободная энергия* (или *функция*) *Гиббса* $G = H - TS$. Изменение свободной энергии Гельмгольца в ходе какого-либо процесса численно равно максимальной величине работы, которая при этом может быть совершена. Аналогично изменение свободной энергии Гиббса численно равно максимальной величине работы (исключая работу, обусловленную расширением системы), которая может быть совершена в ходе процесса при условии постоянства давления. Таким образом, для бесконечно малого изменения при постоянной температуре $dG = dH - TdS$; однако $dH = dU + pdV + Vdp$, а $dU = dq + dw$. При обратимом процессе $dq = TdS$, а $dw = -pdV + dw_{доп}$. Объединяя эти соотношения, получаем, что $dG = Vdp + dw_{доп}$ (остальные слагаемые взаимно сокращаются); если давление поддерживается постоянным ($dp = 0$), то $dG = dw_{доп}$. Работа, совершаемая системой, равна работе, совершаемой *над* системой, взятой с обратным знаком. Таким образом, максимальная работа, которую может совершить система при переходе из одного состояния в другое при условии постоянства давления и температуры, равна $dw'_{доп} = -dw_{доп} = -dG$. Эта формула встречалась в гл. 8 в виде $w = -\Delta G$.

Некоторые значения свободной энергии Гиббса приведены в табл. 4. Чтобы определить изменение свободной энергии Гиббса в интересующей нас реакции, эти значения нужно соответствующим образом объединить, подобно тому как мы поступали с энтальпией и энтропией. В химии наиболее важен расчет *константы химического равновесия K* реакции. Можно показать, что если изменение свободной энергии Гиббса (при определенных условиях, которым соответствуют значения, указанные в табл. 4) равно ΔG, то константу K можно найти из соотношения

$$\Delta G = -RT\ln K.$$

Это соотношение устанавливает важную связь между термометрическими измерениями и практическими применениями термодинамики в химии.

Таблица 4. Изменения* свободной энергии Гиббса $1/\Delta G$

Процесс	G, кДж/моль	Процесс	G, кДж/моль
Образование воды	−237,2	Образование N_2O_4	+97,8
Образование аммиака	−16,5	Горение метана	−818,0
Образование NO_2	+51,3		

* Все процессы происходят при температуре 25°C и атмосферном давлении. Под реакцией образования понимается образование химического соединения из нормальной газовой фазы составляющих его компонентов.

Температура

Формальное термодинамическое соотношение, связывающее внутреннюю энергию, энтропию и температуру, имеет вид $T = (\partial U/\partial S)_V$. Для двухуровневой системы с разностью энергий между уров-

нями, равной ε, непротиворечивое определение температуры имеет вид:

$$T = \frac{\varepsilon}{k \ln \dfrac{N_{\text{невозб}}}{N_{\text{возб}}}},$$

где k — постоянная Больцмана, а $N_{\text{невозб}}$ и $N_{\text{возб}}$ — числа частиц на нижнем и верхнем уровнях энергии соответственно. Это выражение в явном виде определяет температуру через разность энергий между уровнями системы; оно широко использовалось в тексте (особенно в гл. 7).

Внутренняя энергия такой двухуровневой системы дается выражением

$$U(T) = U(0) + \varepsilon N_{\text{возб}},$$

а энтропия — выражением

$$S(T) = k \ln W; \quad W = \frac{N!}{N_{\text{возб}}!\, N_{\text{невозб}}!};$$

здесь N — общее число атомов, знак ! означает факториал ($N! = N \cdot (N-1) \times \ldots \times 2 \times 1$). Если число частиц в системе велико, то допустимо приближенное соотношение

$$S(T) = \frac{[U(T) - U(0)]}{T} + Nk \ln q,$$

где $q = 1 + N_{\text{возб}} / N$.

ИГРЫ НА КОМПЬЮТЕРЕ

3

Математические игры, приведенные в этом приложении, рассчитаны на реализацию на компьютере Эппл II; программы для них написаны на языке Бейсик, пригодном и для более сложных вычислений. Читателям, располагающим компьютером другого типа, придется транслировать программу на язык, используемый в их машине. Все программы очень просты, а некоторые из них к тому же и чрезвычайно медленны. Работа с компьютером интересна, в частности, тем, что возможно совершенствовать программы, смысл которых ясен из приведенных здесь их простейших вариантов (разумеется, можно было бы прибегнуть к более эффективным вариантам, написанным профессиональным программистом в машинных языках, но такие программы практически недоступны неспециалистам). Представленные здесь программы в целом достигают своей цели и хорошо поддаются усовершенствованию. Программа игры под названием *Жизнь* работает чрезвычайно медленно; по-настоящему оценить заложенные в этой игре потенциальные возможности можно, лишь воспользовавшись ее версией, записанной на машинном языке. Приведенные в программах «типичные» значения величин служат только для предварительной ориентировки.

Цикл Карно

Пользователь указывает температуры нагревателя и холодильника (типичные значения — 1500 и 1400 соответственно), а также количество теплоты, которое система поглощает на стадии расширения от *A* до *B* (обычно 4000). Необходимо также указать начальное значение объема (обычно 10), а также шаг по оси объемов (принимаемый равным 1). Одно из свойств, обнаруживаемых программой, состоит в том, что конечные значения объема на адиабатической стадии должны все более возрастать по мере того, как температура холодильника понижается. Предполагается, что рабочее тело — одноатомный газ ($\gamma = 1{,}667$); это условие можно изменить, начиная со строки 180 (и далее).

```
10    INPUT "Температура нагревателя  ";TU
20    INPUT "Температура холодильника ";TL
30    INPUT "Энергия, поглощенная в виде теплоты ";Q
40    INPUT "Начальное значение объема (в безразмерных
            единицах от 1 до 100) ";V1
```

```
50   INPUT " Физический масштаб по шкале объема ";S
60   PA = TU/VI: RA = 159 - PA
70   IF RA > 0 THEN 100: REM Тест: находится ли давление в области граф. изобр.
80   PRINT " Понизить температуру нагревателя ";TU
90   INPUT "Температура нагревателя: ";TU: GOTO 60
100  HGR: HCOLOR = 3
110  HPLOT 0, 0 TO 0,159 TO 279,159
120  X = S * VI: HPLOT X,RA:          REM Точка A цикла
130  VB = VI * EXP(Q/TU):             REM Объем в точке B цикла
140  FOR V = VI + 1 TO VB:            REM Стадия AB цикла
150  P = 159 - TU/V:                  REM Давление на стадии AB
160  X = S * V: HPLOT TO X,P: NEXT V
170  PB = 159 - P:                    REM Истинное знач. давл. в точке B
180  VC = ((PB/TL) * (VB^1.667))^1.5: REM Объем в точке C
190  PC = TL/VC: RC = 159 - P:        REM Давление в точке C
200  FOR V = VB + 1 TO VC STEP 0.1:   REM Стадия BC цикла
210  REM * При необходим. эту стадию можно ускорить, выбрав более крупный шаг
220  P = 159 - PB * ((VB/V)^1.667):   REM Давление на стадии BC
230  X = S * V: HPLOT TO X,P: NEXT V
240  VD = ((PA/TL) * (VI^1.667))^1.5: REM Объем в точке D
250  PD = TL/VD: RD = 159 - PD:       REM Давление в точке D
260  FOR V = VC -  1 TO VD STEP - 1:  REM Стадия CD
270  P = 159 - TL/V:                  REM Давление на стадии CD
280  X = S * V: HPLOT TO X,P: NEXT V
290  FOR V = VD - 1 TO VI STEP - 0.1: REM Стадия DA
300  P = 159 - PA * ((VI/V)^1.667):   REM Давление на стадии DA
310  X = S * V: HPLOT TO X,P: NEXT V
320  QC = TL * LOG (VC/VD):           REM Теплота, отданная на стадии CD
330  W = Q - QC:                      REM Работа, произведенная в ходе цикла
340  E = W/Q:                         REM к.п.д.
350  PRINT " к.п.д. : ";E
360  END
```

Флуктуации

В этой программе исследуются температуры двух частей вселенной Марк I, одна из которых содержит 100 атомов, а другая (находящаяся с ней в тепловом контакте) — остальные 1500 атомов. Некоторое число атомов (обычно принимаемое равным 100), случайно выбранных во вселенной, находятся в возбужденном состоянии. После этого вычисляются и изображаются в виде графиков температуры обеих систем. Как правило, наблюдаемые флуктуации малы, поэтому используется так называемый усиливающий множитель, равный обычно 100. В принципе существует вероятность, что все возбужденные атомы окажутся в малой системе; такое состояние мы будем считать «чудом» (и фиксировать в программе — см. строку 310). Указанные системы изображаются на дисплее различными цветами, а картина рассеянных точек изображается на специальной вставке на экране. Поскольку при случайном рассеянии не должны допускаться ситуации, когда возбуждается ранее возбужденный атом, всю информацию о расположении возбужденных атомов следует хранить в памяти ЭВМ. Это требует огромных ресурсов памяти, поэтому программа должна записываться на страницах с высоким графическим разрешением (для этого сначала используются команды POKE 103,1; POKE 104,64; POKE 16384,0).

```
100  REM Загрузите в подходящую часть памяти (см. выше)
110  CLEAR: DIM F(40,40), X(100), Y(100): HOME
120  INPUT "Полное число возбужденных атомов (от 1 до100) ";N
130  INPUT "Физический масшаб по шкале температур:  ";M1
140  HGR: HCOLOR = 3
150  HPLOT 0,0 TO 0,159 TO 279,159
160  HPLOT 238,0 TO 279,0 TO 279,41 TO 238,41 TO 238,0
170  HPLOT 248,0 TO 248,11 TO 238,11
180  FOR C = 0 TO 279:              REM Каждое значение C соответствует
                                        одному способу распределения энергии
190  A = 0
200  A = A + 1
210  I = INT(40 * RND(1)): J = INT (40 * RND(1))
220  X(A) = I + 239: Y(A) = J + 1:  REM Этим определ. положение графиков
230  IF F(I,J) = 1 THEN 210:        REM F=1 - ячейка с возбужденным атомом
240  IF I > 9 THEN 270:             REM Атом находится в системе 2
250  IF J > 9 THEN 270:             REM Атом находится в системе 2
260  N1 = N1 + 1: GOTO 280:         REM N1 - число возбужден. атомов в системе 1
270  N2 = N2 + 1:                   REM N2 - число возбужден. атомов в системе 2
280  F(I,J) = 1: HPLOT X(A),Y(A): IF N1 + N2 < N THEN 200
290  IF N1 < N THEN 390
300  FLASH
310  PRINT " Случилось "чудо"!!!!!!!!!!"
320  NORMAL
330  PRINT "All ";N;" ONs are now in System 1": FOR K = 1 TO 3000: NEXT
340  PRINT "Это событие произошло при значении пробного числа ";C + 1
350  PRINT " Для продолжения игры нажмите только клавишу  SPACE "
360  GET A$
370  IF A$ = " " THEN 390
380  END
390  IF N1 <> 0 THEN 410:          REM Особые предосторожности в случае N1 = 0
400  T1 = 0: Y1 = 159: GOTO 420
410  T1 = 1/LOG((100 - N1)/N1): Y1 = 159 - M1 * T1
420  IF N2 <> 0 THEN 440:           REM Особые предосторожности в случае N2 = 0
430  T2 = 0: Y2 = 159: GOTO 450
440  T2 = 1/LOG((1500 - N2)/N2): Y2 = 159 - M1 * T2
450  IF Y1 < 0 THEN 480:            REM Тесты: можно ли изобразить флуктуацию
460  IF Y1 > 159 THEN 480                графически
470  HCOLOR = 1: HPLOT C,Y1
480  IF Y2 < 0 THEN 510:            REM Тесты: можно ли изобразить флуктуацию
490  IF Y2 > 159 THEN 510                графически
500  HCOLOR = 5: HPLOT C,Y2
510  PRINT: PRINT: PRINT
520  PRINT "Это пробное число";C + 1
530  PRINT "T1 = ";INT(M1 * T1);"   T2 = ";INT(M1 * T2)
540  PRINT "N1 = ";N1;"             N2 = ";N2
550  HCOLOR = 0:                    REM Теперь следует затушевать точки вселенной
```

```
560   FOR B = 1 TO N
570   HPLOT X(B),Y(B)
580   J = Y(B) - 1: I = X(B) - 239: F(I,J) = 0: REM Наинизшая незаполненная ячейка
590   NEXT B
600   N1 = 0: N2 = 0: HCOLOR = 3
610   HPLOT 248,0 TO 248,11 TO 238,11
620   NEXT C
```

Энтропия

В этой программе рассчитывается энтропия системы, состоящей из 100 атомов (система 1), и окружающей ее системы из 1500 атомов (система 2), и их сумма (энтропия вселенной Марк I). Выбирается начальное число возбужденных атомов (не превосходящее 100), причем все они находятся в системе 1. Затем энтропия вычисляется по мере того, как атомы системы 1 теряют энергию, переходя в невозбужденное состояние; одновременно с этим атомы в системе 2 возбуждаются, пока все 100 возбужденных атомов не окажутся в системе 2. Проводимое вычисление является точным: больцмановская вероятность W вычисляется комбинаторным способом, после чего энтропия S для каждой системы определяется по формуле $S = k \ln W$ (при $k = 1$). Результаты расчета можно выводить на дисплей или цифропечать. Максимум на графике отмечается вертикальной чертой; он соответствует условию теплового равновесия вселенной (когда температуры обеих систем совпадают).

```
100   CLEAR: HOME
110   INPUT "Полное число возбужденных атомов (от 1 до 100):   N
120   INPUT "Печатать (0) или строить график (1)? ";Z
130   IF Z = 0 THEN 170
140   INPUT "Масштабный множитель по шкале энтропии: ";M1
150   INPUT "Масштабный множитель для числа атомов: ";M2
160   HGR: HCOLOR = 3: HPLOT 0,0 TO 0,159 TO 279,159
170   FOR N2 = 0 TO N:                REM Возбужденные атомы поодиночке
180   N1 = N - N2                         уходят из системы
190   IF N1 = 0 THEN 230:             REM Случай N1 = 0 требует особ. рассмотрения
200   FOR I = 0 TO N1 - 1:            REM Вычислить энтропию системы 1
210   S1 = LOG ((100 - I)/(N1 - I)) + S1
220   NEXT I: GOTO 240
230   S1 = 0
240   IF N2 = 0 THEN 280:             REM Случай N2 = 0 требует особ. рассмотрения
250   FOR I = 0 TO N2 - 1:            REM Вычислить энтропию системы 2
260   S2 = LOG ((1500 - I)/(N2 - I)) + S2
270   NEXT I: GOTO 290
280   S2 = 0
290   S = S1 + S2: IF Z = 0 THEN 480: REM При необход. перейти к команде PRINT
300   Y1 = 159 - M1 * S1: Y2 = 159 - M1 * S2: Y = 159 - M1 * S: X = M2 * N2
310   IF Y1 < 0 THEN 340:             REM Тесты на возможность графического
320   IF Y1 > 159 THEN 340                изображения
330   HCOLOR = 1: HPLOT X,Y1:         REM Зеленый цвет для системы 1
340   IF Y2 < 0 THEN 370:             REM Тесты на возможность графического
350   IF Y2 > 159 THEN 370                изображения
360   HCOLOR = 5: HPLOT X,Y2:         REM Оранжевый цвет для системы 2
370   IF Y < 0 THEN 400:              REM Тесты на возможность графического
380   IF Y > 159 THEN 400                 изображения
```

```
390   HCOLOR = 6: HPLOT X,Y:          REM Синий цвет для вселенной
400   IF S < U THEN 420:              REM Эта процедура для обнаруж. максимума
410   U = S: GOTO 470
420   V = M2 * (N2 - 1)
430   IF V < 0 THEN 450
440   IF G = 1 THEN 460
450   HPLOT V,159 TO V,159 - U * M1: G = 1
460   U = S
470   GOTO 490
480   PRINT INT(S1), INT(S2), INT(S):  REM Процедура вывода на печать
490   S1 = 0: S2 = 0: NEXT N2
500   PRINT: PRINT
510   PRINT "Этот набор значений соответствует N= ";N
520   END
```

Двигатель Стирлинга

Эта программа как бы превращает двигатель Стирлинга в живое существо. Она указывает положение двух поршней, имеющих весьма сложную координацию; отмечается также соответствующая точка цикла (для простоты он считается прямоугольным). Регенератор становится поочередно горячим или холодным. Программа, имитирующая работу двигателя Стирлинга, работает довольно медленно, но может быть усовершенствована посредством записи на машинном языке; однако даже на языке Бейсик ее скорость в целом вполне удовлетворительна.

```
10    HGR: HGR2
20    POKE -16304,0: POKE -16297,0: POKE 230,32:   REM Выбрать из памяти p1
30    GOSUB 1000
40    POKE 230,64: GOSUB 1000:                     REM Выбрать из памяти p2
50    POKE -16300,0:                               REM Изобразить значение p1
60    FOR I = 65 TO 100:                           REM Стадия от A до B
70    POKE 230,32: HCOLOR = 1: GOSUB 1500:         REM Изобразить значение p2
80    POKE -16300,0: POKE 230,64: HCOLOR = 1: GOSUB 1500
90    POKE -16299,0: NEXT I
100   FOR I = 100 TO 30 STEP -1: K = 130 - I:      REM Стадия от B до C
110   POKE 230,32: HCOLOR = 1: GOSUB 2000
120   POKE -16300,0: POKE 230,64: HCOLOR = 1: GOSUB 2000
130   POKE -16299,0: NEXT I
140   FOR I = 100 TO 65 STEP -1:                   REM Стадия от C до D
150   POKE 230,32: HCOLOR = 1: GOSUB 2500
160   POKE -16300,0: POKE 230,64: HCOLOR = 1: GOSUB 2500
170   POKE -16299,0: NEXT I
180   FOR I = 30 TO 65: K = 95 - I:                REM Стадия от D до A
190   POKE 230,32: HCOLOR = 1: GOSUB 2800
200   POKE -16300,0: POKE 230,64: HCOLOR = 1: GOSUB 2800
210   POKE -16299,0: NEXT I: GOTO 60
1000  REM Подпрограмма для изображения рабочего цикла двигателя
1010  HCOLOR = 5: HPLOT 23,120 TO 23,20 TO 81,20: HPLOT 81,30 TO
            81,120
```

```
1020  HCOLOR = 2: HPLOT 81,20 TO 100,20 TO 100,5 TO 180,5 TO 180,20
                  TO 199,20
1030  HCOLOR = 2: HPLOT 81,30 TO 100,30 TO 100,45 TO 180,45
                  TO 180,30 TO 199,30
1040  HCOLOR = 6: HPLOT 198,20 TO 260,20 TO 260,120: HPLOT 198,30
                  TO 198,120
1050  HCOLOR = 1: HPLOT 29,65 TO 75,65 TO 75,85 TO 29,85 TO 29,65
1060  HCOLOR = 1: HPLOT 53,85 TO 53,159: HPLOT 227,50 TO 227,159
1070  HCOLOR = 1: HPLOT 205,30 TO 251,30 TO 251,50 TO 205,50 TO
                  205,30
1080  HCOLOR = 6
1090  FOR I = 8 TO 43
1100  HPLOT 110,I TO 170,I: NEXT I
1110  HCOLOR = 2: HPLOT 104,120 TO 176,120 TO 176,155 TO 104,155
                  TO 104,120
1120  RETURN
1400  REM Изображение движения поршня от A к B
1500  HPLOT 29,I TO 75,I: HPLOT 29,20 + I TO 75,20 + I
1510  HCOLOR = 0: HPLOT 29,I - 1 TO 75,I - 1: HPLOT 30,19 + I TO 74,19 + I:
                                                REM Предшеств. положение
                                                    поршня затушевывается
1520  HCOLOR = 3: HPLOT 105 + 2 * (I - 65),120:  REM Отмечается соответств.
1530  HCOLOR = 2: HPLOT 103 + 2 * (I - 65), 120      состояние в цикле
1540  RETURN
1900  REM Рисуется движение поршня от B к C
2000  HPLOT 29,I TO 75,I: HPLOT 29,20 + I TO 75,20 + I
2010  HCOLOR = 1: HPLOT 205,K TO 251,K: HPLOT 205,K + 20 TO 251,K + 20
2020  HCOLOR = 0: HPLOT 29,I + 21 TO 52,I + 21: HPLOT 54,I + 21 TO 75,I + 21
2030  HCOLOR = 0: HPLOT 30,I + 1 TO 74,I + 1: HPLOT 203,K - 1
                  TO 252,K - 1: HPLOT 206,K + 19 TO 250,K + 19
2040  HCOLOR = 5: HPLOT 110,43 - (100 - I)/2 TO 170,43 - (100 - I)/2:
                                                REM Рисуется нагревание
                                                    регенератора
2050  HCOLOR = 3: HPLOT 175,120 + (100 - I)/2:  REM Отмечается соответств.
2060  HCOLOR = 2: HPLOT 175,119 + (100 - I)/2       состояние в цикле
2070  RETURN
2400  REM Рисуется движение поршня от C к D
2500  HPLOT 205,I TO 251,I: HPLOT 205,I + 20 TO 251,I + 20
2510  HCOLOR  = 0: HPLOT 206,I + 1 TO 249,I + 1: HPLOT 205,I + 21
                   TO 226,I + 21: HPLOT 228,I + 21 TO 251,I + 21
2520  HCOLOR = 3: HPLOT 105 + 2 * (I - 65),155
2530  HCOLOR = 2: HPLOT 107 + 2 * (I - 65),155
2540  RETURN
2700  REM Рисуется движение поршня от D к A
2800  HPLOT 29,I TO 75,I: HPLOT 29,I + 20 TO 75,I + 20
2810  HPLOT 205,K TO 251,K: HPLOT 205,K + 20 TO 251,K + 20
2820  HCOLOR = 0: HPLOT 29,I - 1 TO 75,I - 1: HPLOT 30,I + 19 TO 74,I + 19
2830  HPLOT 206,K + 1 TO 249,K + 1: HPLOT 205,K + 21 TO 226,K + 21:
                                    HPLOT 228,K + 21 TO 251,K + 21
```

```
2840  HCOLOR = 6: HPLOT 110,I - 22 TO 1770,I - 22:   REM Рисуется охлаждение
2850  HCOLOR = 3: HPLOT 105,185 - I                       регенератора
2860  HCOLOR = 2: HPLOT 105,186 - I
2870  RETURN
```

Популяции

Эта программа реализует решение уравнений для диссипативной структуры «кролики — лисицы», описанной в гл. 9. Результат решения изображается графически: численность популяции лисиц откладывается на вертикальной оси, кроликов — на горизонтальной. Решается система дифференциальных уравнений

$$dK/dt = k_1TK - k_2KЛ,$$

$$dЛ/dt = k_2KЛ - k_3Л.$$

Здесь буквы К, Л, Т означают соответственно количество кроликов, лисиц и травы; коэффициентами k_1, k_2, k_3 обозначают соответственно скорость рождения кроликов, скорость поедания кроликов лисицами и скорость гибели лисиц. В программе понадобится уточнить значение отношений (примерно равное 1), постоянное количество травы (также принимаемое обычно равным 1), начальные значения популяций кроликов и лисиц (обычно 0,4), продолжительность цикла (типичное значение 700) и шаг по оси времени (обычно равный 1). Программу можно модифицировать (начиная со строки 170), изобразив численности популяций в функции времени (см. замечание в конце распечатки программы).

```
10    INPUT " Значение К3/К2 :          ";Q1
20    INPUT " Значение К1/К2 :          ";Q2
30    INPUT " Количество травы:         ";G
40    INPUT " Начальная численность популяции кроликов: ";R1
50    INPUT " Начальная численность популяции лисиц :  ";F1
60    INPUT " Продолжительность цикла :  ";D
70    INPUT " Приращения времени :    ";T
80    PRINT: PRINT: PRINT
90    HGR: HCOLOR = 3
100   HPLOT 0,0 TO 0,159 TO 279,159
110   K = Q1/(Q2 * G): N = 1 + INT(D/T): X1 = R1: Y1 = F1
120   FOR J = 1 TO N
130   X2 = X1 + (1 - Y1) * X1 * T/100:    REM T/100 - приращение времени
                                                при интегрировании
140   Y2 = Y1 - (1 - X1) * Y1 * K * T/100
150   Z1 = INT(279 * X1/3): Z2 = INT(279 * X2/3)
160   S1 = INT(159 * (1 - (Y1/3))): S2 = INT(159 * (1 - (Y2/3)))
170   HPLOT Z1,S1 TO Z2,S2
180   X1 = X2: Y1 = Y2:                   REM Новые начальные значения
190   NEXT J
200   PRINT " Новый цикл? (Y/N)"
210   GET A$
220   IF A$ = "Y" THEN 240
230   END
240   PRINT " К3/К2 равно теперь 1." Изменить Y/N? "
250   GET A$
260   IF A$ = "N" THEN 280
```

```
270   INPUT "Новое значение К3/К2 : ";Q1
280   PRINT "К1/К2 равно теперь ";Q2;". Изменить Y/N ? "
290   GET A$
300   IF A$ = "N" THEN 320
310   INPUT "Новое значение К1/К2 : ";Q2
320   PRINT "Количество травы равно теперь ";G;"; Изменить Y/N ? "
330   GET A$
340   IF A$ = "N" THEN 360
350   INPUT " Новое количество травы: ";G
360   PRINT " Нач. популяция кроликов теперь R1. Изменить ли значение? "
370   GET A$
380   IF A$ = "N" THEN 400
390   INPUT " Новая начальная численность популяции кроликов : ";R1
400   PRINT " Нач. популяция лисиц теперь F1. Изменить ли значение? "
410   GET A$
420   If A$ = "N" THEN 440
430   INPUT "Новое значение начальн. числен. популяции лисиц: ";F1
440   PRINT "Продолжительность цикла теперь D. Изменить ли значение? "
450   GET A$
460   IF A$ = "N" THEN 480
470   INPUT "Новое значение продолжительности цикла : ";D
480   PRINT " Приращение времени теперь T. Изменить ли значение? "
490   GET A$
500   IF A$ = "N" THEN 520
510   INPUT "Новое значение приращения времени: ";T
520   PRINT: PRINT: PRINT: GOTO 110
```

Чтобы изобразить каждую популяцию, замените строку 170 следующими:

```
170   L = 279 * J/D
171   HCOLOR = 1: HPLOT J1,Z1 TO L,Z2:    REM Численность кроликов — зелен.
172   HCOLOR = 5: HPLOT J1,S1 TO L,S2:    REM Численность лисиц — оранж.
173   J1 = L
```

Символ *N* означает вызов следующего цикла. Значение *D* можно выбрать достаточно большим (скажем, равным 2 800), чтобы оно охватило несколько циклов.

Воспроизведение

Эта игра описана в гл. 9. В приведенной ниже версии предшествующие (но уже сошедшие со сцены) поколения изображаются цветом, произвольно выбранным в строке 490. Если пользователь предпочтет изображать гибель ячеек черным цветом, ему следует положить COLOR = 0 (строка 500). Любой объект, достигший края вселенной, будет существовать вечно. В программе предусмотрен единственный зародыш в центре вселенной; далее возникает первое поколение, а затем — все остальные. Для других начальных «зародышей» программу следует модифицировать, поскольку поиск ближайших соседей происходит от центральной точки и сканирование всей вселенной осуществляется на протяжении жизни не менее 20 поколений.

```
10   CLEAR: TEXT: HOME
20   DIM F(2,40,40):                  REM Значения F (0, *, *) соответствуют
                                          новым поколениям, F (1, *, *) –
                                          родительск., а F (2, *, *) – поколен.
                                          дедушек и бабушек
30   INPUT " Число поколений : "·N
40   F(0,20,20) = 1:                  REM Это знач. указывает полож. зародыша
50   GR:COLOR = 15: PLOT 20,20:       REM Зародыш помещается во вселенную
60   PLOT 19,20: F(1,19,20) = 1:      REM Вырастает второе поколение
70   PLOT 21,20: F(1,21,20) = 1
80   PLOT 20,19: F(1,20,19) = 1
90   PLOT 20,21: F(1,20,21) = 1
100  FOR G = 2 TO N:                  REM Вырастают последующие поколения
110  IF G < 19 THEN 130:              REM После многих покол. может произойти
                                          касание края вселенной; в этом случае
                                          требуется особая процедура
120  A = 2: B = 38: GOTO 140:         REM Особая процедура состоит в том, чтобы
                                          не дать уйти за край вселенной
130  A = 20 – G: B = 20 + G:          REM Область изучения растет с каждым
                                          новым слоем ячеек, занятых
                                          следующим поколением
140  FOR X = A TO B:                  REM Изучение положений
150  FOR Y = A TO B
160  IF F(0,X,Y) = 1 THEN 180:        REM F=1 означает заполненность ячейки
170  IF F(1,X,Y) = 0 THEN 470:        REM Stop looking: next location
180  IF F(0,X + 1,Y) = 1 THEN 260:    REM Изучается ячейка соседняя справа
190  IF F(1,X + 1,Y) = 1 THEN 260
200  R1 = X + 1: R2 = X + 2: R = X
210  S1 = Y – 1: S2 = Y + 1: S = Y
220  GOSUB 700:                       REM Эта подпрограмма определяет
                                          результат изучения соседних ячеек
230  IF Z = 0 THEN 250:               REM Значение Z = 0 указывает место
                                          "рождения"
240  Z = 0: GOTO 260
250  PLOT X + 1,Y:F(2,X + 1,Y) = 1:   REM Значен. F=1 обознач. факт "рождения"
260  IF F(0,X – 1,Y) = 1 THEN 330:    REM Изучается ячейка соседняя слева
270  IF F(1,X – 1,Y) = 1 THEN 330
280  S = Y: S1 = Y – 1: S2 = Y + 1
290  R2 = X – 2: R1 = X – 1: GOSUB 700
300  IF Z = 0 THEN 320:               REM Значение Z = 0 указывает место
                                          рождения
310  Z = 0: GOTO 330
320  PLOT X – 1,Y: F(2,X – 1,Y) = 1:  REM F=1 обозначает факт "рождения"
330  IF F(0,X,Y + 1) = 1 THEN 400:    REM Изучается ячейка соседняя снизу
340  IF F(1,X,Y + 1) = 1 THEN 400
350  S = X: S1 = X + 1: S2 = X – 1
360  R1 = Y + 1: R2 = Y + 2: GOSUB 800
370  IF Z = 0 THEN 390:               REM Значение Z = 0 указывает место
                                          "рождения"
380  Z = 0: GOTO 400
390  PLOT X,Y + 1: F(2,X,Y + 1) = 1:  REM Знач. F=1 обозн. факт рождения
400  IF F(0,X,Y – 1) = 1 THEN 470:    REM Изучается ячейка соседняя сверху
```

```
410   IF F(1,X,Y - 1) = 1 THEN 470
420   S = X: S1 = X + 1: S2 = X - 1
430   R1 = Y - 1: R2 = Y - 2: GOSUB 800
440   IF Z = 0 THEN 460:                    REM Значение Z=0 указывает место
                                                "рождения"
450   Z = 0: GOTO 470
460   PLOT X,Y - 1: F(2,X,Y - 1) = 1:       REM Значение F=1 обозначает факт
                                                "рождения"
470   NEXT Y
480   NEXT X
490   I = INT(15 * RND(1)):                 REM Устанавл. цвет, обозн  факт "смерти"
500   COLOR = I:                            REM Положить I = 0 для черного цвета
510   FOR X = A TO B:                       REM "Надгробие" предшествующим
520   FOR Y = A TO B                            поколениям
530   IF F(0,X,Y) = 1 THEN 550
540   GOTO 560
550   PLOT X,Y
560   NEXT Y
570   NEXT X
580   COLOR = 15: PRINT: PRINT
590   PRINT "Очередное поколение ";G
600   FOR X = A TO B:                       REM Передвигайтесь по ячейкам
610   FOR Y = A TO B                            следующего поколения
620   F(0,X,Y) = F(1,X,Y): F(1,X,Y) = F(2,X,Y): F(2,X,Y) = 0
630   NEXT Y
640   NEXT X
650   NEXT G
660   END
700   IF F(0,R1,S1) = 1 THEN 770:           REM Подпрограмма, указывающая
                                                дальнейшие действия после изучения
                                                ячеек  соседних слева и справа
710   IF F(1,R1,S1) = 1 THEN 770
720   IF F(0,R2,S)  = 1 THEN 770
730   IF F(1,R2,S)  = 1 THEN 770
740   IF F(0,R1,S2) = 1 THEN 770
750   IF F(1,R1,S2) = 1 THEN 770
760   GOTO 780
770   Z = 1
780   RETURN
800   IF F(0,S1,R1) = 1 THEN 870:           REM Подпрограмма, указывающая
                                                дальнейшие действия  после изучения
                                                ячеек  соседних сверху и снизу
810   IF F(1,S1,R1) = 1 THEN 870
820   IF F(0,S,R2)  = 1 THEN 870
830   IF F(1,S,R2)  = 1 THEN 870
840   IF F(0,S2,R1) = 1 THEN 870
850   IF F(1,S2,R1) = 1 THEN 870
860   GOTO 880
870   Z = 1
880   RETURN
```

Жизнь

В этой программе реализуется (правда, со «старческой медлительностью») игра под названием *Жизнь*, описанная в гл. 9 Любая начальная структура может быть изображена на экране размером 40 × 40, имеющем низкое разрешение. В программе предусмотрено цветное обозначение погибших ячеек, так что воздвигнутые им «памятники» могут обладать произвольным цветом (но одним и тем же в пределах одного поколения). Алгоритм строится так, что занятой ячейке сопоставляется число 1, а свободной — 0, затем это число умножается на 9 и к произведению добавляется столько единиц, сколько у данной ячейки имеется занятых ближайших соседей. Окончательный результат будет находиться в интервале между 0 и 17, и дальнейшие шаги программы определяются с помощью таблицы, в которой каждому целочисленному значению соответствует определенная структура. Медленная работа программы частично обусловлена ее записью не на машинном языке, а частично тем, что в каждом поколении приходится проводить поиск по всем 1600 ячейкам. При этом «активная область» может фактически занимать лишь небольшую часть экрана дисплея.

```
100   CLEAR: TEXT: HOME
110   DIM F(40,40),G(40,40),H(40,40)
120   GR:COLOR = 15
130   PRINT " Хотите ли вы обозначить факт "смерти" черным цветом"? "
140   PRINT " Ответ N приведет к случайному выбору окраски надгробий "
150   GET A$
160   PRINT: PRINT: PRINT
170   INPUT " Определите положение фишки в ячейке  I , Z :  ";I,J
180   PLOT I,J: F(I,J) = 1:              REM F обозначает данное поколение
190   PRINT " Еще одна фишка (Y/N) ? "
200   GET B$
210   IF B$ = "Y" THEN 170
220   IF A$ = "N" THEN 240
230   C = 0: GOTO 250:                   REM "Смерть" обозн . черным цветом
240   C = 1 + INT(14 * RND(1)):          REM Выбор цвета, обозн . "смерть"
250   FOR J = 0 TO 39
260   PRINT: PRINT: PRINT
270   PRINT " В жизнь вступает поколение M+ 2;  значение Z=.... ";J
280   FOR I = 0 to 39
290   GOSUB 1000:                        REM Эта подпрограмма продолжает игру
300   NEXT I,J
310   M = M + 1
320   FOR J = 0 TO 39
330   PRINT: PRINT " Изображается след поколения  M+ 1;  значение Z= .... ";J

340   FOR I = 0 to 39
350   IF F(I,J) = 0 THEN 370
360   COLOR = C: PLOT I,J:               REM  Устанавливаются надгробия
370   IF H(I,J) = 0 THEN 390
380   COLOR = 15: PLOT I,J:              REM Отмечаются места рождения
390   F(I,J) = H(I,J): H(I,J) = 0:       REM Происходит "сдвиг" поколения
400   NEXT I,J
410   GOTO 220
1000  REM  Эта подпрограмма продолжает игру
1010  IF I = 0 THEN 1030:                REM Особые случаи на краях вселенной
1020  GOTO 1090
```

```
1030  IF J <> 0 THEN 1050:          REM В точке 0,0 только три соседа
1040  G(0,0) = 9 * F(0,0) + F(0,1) + F(1,0) + F(1,1): GOTO 1230
1050  IF J <> 39 THEN 1070:         REM В точке 0,39 только три соседа
1060  G(0,39) = 9 * F(0,39) + F(1,38) + F(1,39) + F(0,38): GOTO 1230
1070  G(0,J) = 9 * F(0,J) + F(0,J - 1) + F(0,J + 1) + F(1,J - 1) + F(1,J) + F(1,J + 1)
1080  GOTO 1230
1090  IF I <> 39 THEN 1150:         REM Определяется другой край
1100  IF J <> 0 THEN 1120:          REM В точке 39,0 только три соседа
1110  G(39,0) = 9 * F(39,0) + F(39,1) + F(38,0) + F(38,1): GOTO 1230
1120  IF J <> 39 THEN 1140:         REM В точке 39,39 только три соседа
1130  G(39,39) = 9 * F(39,39) + F(39,38) + F(38,38) + F(38,39): GOTO 1230
1140  G(39,J) = 9 * F(39,J) + F(39,J - 1) + F(39,J + 1) + F(38,J) + F(38,J - 1)
                  +F(38,J + 1): GOTO 1230
1150  IF J <> 0 THEN 1180:          REM Вдоль края всего 5 соседей
1160  G(I,0) = 9 * F(I,0) + F(I - 1,0) + F(I + 1,0) + F(I - 1,1) + F(I,1) + F(I + 1,1)
1170  GOTO 1230
1180  IF J <> 39 THEN 1210:         REM Переход к другому краю
1190  G(I,39) = 9 * F(I,39) + F(I - 1,39) + F(I + 1,39) + F(I - 1,38) + F(I,38)
                  +F(I + 1,38): GOTO 1230
1200  REM Ниже приведена команда для общего случая
1210  G(I,J) = 9 * F(I,J) + F(I - 1,J - 1) + F(I - 1,J) + F(I - 1,J + 1) + F(I,J - 1)
                  +F(I,J + 1) + F(I + 1,J - 1) + F(I + 1,J) + F(I + 1,J + 1)
1220  REM Фишка рождается, если G= 3, и остается "в живых", если G=11 или 12
1230  IF G(I,J) = 3 THEN 1270
1240  IF G(I,J) = 11 THEN 1270
1250  IF G(I,J) = 12 THEN 1270
1260  H(I,J) = 0:  GOTO 1280:       REM Фишка умирает или не рождается
1270  H(I,J) = 1:                   REM Фишка выживает или рождается в ячейке T, Z
1280  RETURN
```

ЛИТЕРАТУРА

Существует множество прекрасных книг, в которых обсуждаются затронутые здесь вопросы, однако для чтения большинства из них требуется значительная математическая подготовка. Достаточно полное и в основном не требующее знания математики введение в предмет термодинамики представляет собой книга Fenn J. B. Engines, Energy and Entropy. — W. H. Freeman and Co., 1982 (русский перевод: Фен Дж. Б. Машины, энергия и энтропия. — М.: Мир, 1986). В двух похожих, но не вполне эквивалентных книгах (Atkins P. W. Principles of Physical Chemistry. — Pittman, 1982; Clugston M. J. Introducing Phusical Chemistry. — W. H. Freeman and Co., 1984) многие химические понятия также рассматриваются на уровне, не требующем особых математических навыков, а в моей книге (Atkins P. W. Physical Chemistry. — Oxford University Press and W. H. Freeman and Co., 1982) детально обсуждаются все химические вопросы. Многие физические вопросы, затронутые в настоящей книге, достаточно подробно рассмотрены в работе: Zemansky M. W., Dittman K. H. Heat and Thermodynamics. — McGraw-Hill, 1981; эта книга оказала на меня сильное влияние. Глубокий и ясный анализ рассмотренных вопросов дан в классической монографии Lewis G. N., Randall M. Thermodynamics, вышедшей в издательстве McGraw-Hill в 1961 г. в переработке Питцера K. C. (Pitzer K. S.) и Брюэра Л. (Brewer L.). Технические приложения термодинамики рассмотрены в книге: Wood B. D. Applications of Thermodynamics. — Addison-Wesley, 1982); в частности, здесь дан анализ всех упоминаемых нами циклов. Двигатель Стирлинга описан в журнале *Scientific American* в статьях Келера Дж. В. Л. «Холодильный цикл Стирлинга» (апрель 1965) и Уокера Г. «Двигатель Стирлинга» (август 1973); по этим вопросам см. также Gosney W. B. The Principles of Refrigeration. — Cambridge University Press, 1982. Основные идеи термодинамики достаточно подробно и доступно изложены в книге Harman P. M. Energy, Force and Matter. — Cambridge University Press, 1982, имеющей подзаголовок «Развитие понятий в физике девятнадцатого века». Интересные рассуждения на данную тему можно найти в книге Bridgman P. W. The Nature of Thermodynamics. — Harper, 1961, а тщательный логический анализ предмета — в книге Buchdahl H. A. The Concepts of Classical Thermodynamics. — Cambridge University Press, 1966; последняя книга рассчитана на достаточно подготовленного читателя.

Статистический аспект термодинамики трудно усвоить без солидной математической подготовки, однако в книге Bent H. A. The Second Law. — Oxford University Press, 1965 изложение ведется на довольно элементарном уровне; полезно также обратиться к пятому тому Берклеевского курса физики: Reif F. Statistical Physics. — McGraw-Hill, 1967 (русский перевод: Рейф Ф. Статистическая физика. — М.: Наука, 1977, 2-е изд.). Можно порекомендовать также книги: McLelland M. J. Statistical Thermodynamics. — Wiley, 1973 и Reif F. Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. — McGraw-Hill, 1965. Тщательное и глубокое изложение предмета содержится в книге Münster A. Statistical Mechanics. — Springer, 1974. С другой стороны, вполне элементарный уровень изложения, поясняющий методику использования понятия энтропии, принят в книге «Энтропия в школе» (под ред. Г. Маркса, Университет Этвеша, 1983), представляющей собой труды шестого семинара Данубе по физическому образованию; в контексте преподавания в школах Великобритании тот же материал можно найти в книге Change and Chance (eds. Black P. J. and Ogborn J., Longmans, 1972), включенной в пособие для учителей 9-й ступени курса Наффилда.

Применения термодинамики к исследованию биохимических процессов рассматриваются в книге Stryer L. Biochemistry. — W. H. Freeman and Co., 1981. Особым достоинством указанной книги является качество иллюстраций, столь редкое в книгах подобного рода; эти иллюстрации существенно повлияли на оформление нашей книги. Хочу также порекомендовать книгу Leninger A. Bioenergetics. — Worth, 1984. Устройство и механизм работы клетки рассмотрены в книге Alberts B. ets. Molecular Biology of the Cell. — Garland, 1983. Гидрофобное воздействие и другие структурные факторы обсуждаются в книге Contor C. R., Schimmel P. R. Biophysical Chemistry. — W. H. Freeman and Co., 1980, особенно в ее части I.

Диссипативные структуры рассматриваются во многих статьях журнала *Scientific American;* в частности, можно назвать статьи М. Г. Версарде и С. Нормана «Конвекция» (январь, 1980), И. Р. Эпштейна, К. Кюстрина, П. де Капера и М. Орбана «Осциллирующие химические реакции» (март 1983). Те же вопросы более строго обсуждаются в книге Haken H. Synergetics. — Springer, 1977 (русский перевод: Хакен Г. Синергетика. — М.: Мир, 1980, а также перевод более позднего переработанного автором издания, выпущенный тем же издательством в 1985 г.). Можно рекомендовать также книгу Prigogin J. From Being to Becoming. — W. H. Freeman and Co., 1980 (русский перевод: Пригожин И. От существующего к возникающему. — М.: Наука, 1985). Укажем также обзор Г. Николиса и Дж. Портнова «Химические осцилляции» в *Chemical Reviews*, vol. 73, № 4 (1973), p. 365, и работу «Биологические и химические осцилляторы» в трудах конференции, проходившей в Праге в 1968 г. (ред. Б. Чанс, Е. К. Пэй, А. К. Гхош, Б. Гесс, Академик Пресс, 1973).

Прекрасный обзор математических игр и описание процессов образования сложных структур даны в книге Eigen M., Winkler R. The Laws of the Game. — Allen Lane. 1982. Весьма полезно также ознакомиться со статьями Мартина Гарднера, опубликованными в разделе «Математические игры» журнала *Scientific American* (см. особенно выпуски за октябрь 1970 и февраль 1971 гг.). Последние три главы книги того же автора (Gardner M. Wheels, Life and Other Mathematical Amusements. — W. H. Freeman and Co, 1983) посвящены игре *Жизнь*. Тщательный анализ литературы по интересующему нас предмету предлагается в книге Peacocke A. R. An Introduction to the Physical Chemistry of Biological Organization. — Oxford University Press, 1983; см. также статью Нижура Н. Ф. «Картины раскраски бабочек и мотыльков» в журнале *Scientific American* (май 1981) и материалы дискуссий в Королевском обществе Великобритании по теории образования биологических структур, опубликованные в журнале *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol *B. 295* (1981), p. 424.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Практически весь круг вопросов, связанных с законами термодинамики и их многочисленными приложениями, в том числе к проблемам физической химии, подробно изложен в учебных пособиях (предназаченных, правда, читателям с достаточной математической и физической подготовкой): Леонтович М. А. Введение в термодинамику и статистическую физику. — М.: Наука, 1983; Базаров И. П. Термодинамика (изд. 3-е). — М.: Высшая школа, 1983; Тер Хаар Д., Вергеланд Г. Элементарная термодинамика. — М.: Мир, 1968, а на вполне элементарном уровне — например, в книге Компанеец А. С. Законы физической статистики. — М.: Наука, 1970.

Специально понятию энтропии (центральному в книге) в его термодинамическом, информационном и общенаучном аспекте посвящены книги Бриллюэн Л. Наука и теория информации. — М.: Физматгиз, 1960; Шамбадаль П. Развитие и приложения понятия энтропии. — М.: Наука, 1967; Седов Е. А. Одна формула и весь мир. Книга об энтропии. — М.: Знание, 1982; Алексеев Г. Н. Энергоэнтропика. — М.: Знание, 1983; Ребане К. К. Энергия, энтропия, среда обитания. — М.: Знание, 1985.

Математические аспекты, затронутые автором в гл. 4, отражены, например, в книге Тарасов Л. В. Мир, построенный на вероятности. — М.: Просвещение, 1984.

Подробное и увлекательное изложение захватывающей истории развития источников энергии (а порой и драматических судеб их изобретателей), а также эволюции основных понятий термодинамики можно найти в книгах Карцев В., Хазановский П. Тысячелетия энергетики. — М.: Знание, 1985; Кошманов В. В. Карно, Клапейрон, Клаузиус. — М.: Просвещение, 1985; Михал С. Вечный двигатель вчера и сегодня. — М.: Мир, 1984.

О развитии идей Больцмана по согласованию динамического и статистического подходов в физике рассказывается, например, в книге Мякишев Г. Я. Динамические и статистические закономерности в физике. — М.: Знание, 1984.

Оригинальное использование идей и методов термодинамики для анализа свойств удивительных астрофизических объектов — «черных дыр» (в частности, плодотворная аналогия черных дыр с тепловыми машинами) описано в книгах Новиков И. Д. Энергетика черных дыр. — М.: Знание, 1986; Николсон И. Тяготение, черные дыры и Вселенная. — М.: Мир, 1983, а также в статье Киржниц Д. А., Фролов В. П. Черные дыры, термодинамика, информация. — Природа. № 11, 1981.

Весьма интересный вопрос о суммарной энергии Вселенной, затронутый автором в примечании на с. 20, обсуждается в статьях Зельдович Я. Б. Почему расширяется Вселенная? — Природа, № 2, 1984; Зельдович Я. Б. Теория вакуума, быть может, решает загадку космологии. — Успехи физических наук, 1981, т. 133, вып. 3.

Современные представления об эволюции ранней Вселенной (теория Большого взрыва, реликтовое излучение, о которых упоминается в гл. 7, и т. п.), в ходе которой происходит «консервация» солнечной энергии, а также рассуждения о возможных вариантах ее будущего развития, популярно изложены в книгах Вайнберг С. Первые три минуты. — М.: Энергоатомиздат, 1981; Новиков И. Д. Эволюция Вселенной (изд. 2-е). — М.: Наука, 1983.

Вопросы энергетики различных рабочих циклов двигателей внутреннего сгорания, турбин и других технических устройств рассматриваются (в частности, в экологическом и ресурсосберегающем аспектах) в большинстве статей, публикуемых в научно-популярном журнале «Энергия» (издаваемом Президиумом АН СССР с января 1984 г.), а также в книгах Бринкворт Б. Дж. Солнечная энергия для

человека. — М.: Мир, 1976. Более чем достаточно? Оптимистический взгляд на будущее энергетики мира (под ред. Р. Кларка, издание ЮНЕСКО). — М.: Энергоатомиздат, 1984.

Более развернутое, чем это дано автором в гл. 6, описание природы и устойчивости химических связей, в том числе и водородной связи, можно найти, например, в книге Дмитриев И. С. Электрон глазами химика (очерки о современной квантовой химии). — Л.: Химия, 1986, а кинетика химических реакций, прежде всего электрохимических реакций окисления, дыхания, коррозии, о которых речь идет в гл. 8, изложена в книге Эрдеи-Груз Т. Химические источники энергии. — М.: Мир, 1974.

Популярное изложение истории развития техники получения низких и сверхнизких температур, а также описание физических явлений в этой области дано в книгах Мендельсон К. На пути к абсолютному нулю. Введение в физику низких температур. — М.: Атомиздат, 1971; Эдельман В. С. Вблизи абсолютного нуля. (Библиотечка «Квант», вып. 26.) — М.: Наука, 1983.

Природа магнитных явлений и их использование в технике (в частности, для получения сверхнизких температур) описываются в книгах Каганов М. И., Цукерник В. М. Природа магнетизма. (Библиотечка «Квант», вып. 16.) — М.: Наука, 1982; Карцев В. П. Магнит за три тысячелетия (изд. 2-е). — М.: Атомиздат, 1972.

Интересная идея о связи эволюции Вселенной с изменением ее температуры и о соответствующих фазовых переходах развита в статье Киржниц Д. А., Линде А. Д. Фазовые превращения в микромире и во Вселенной. — В сб.: «Современная теория элементарных частиц» (под ред. Кобзарева И. Ю.). — М.: Наука, 1984.

Анализ понятия температуры, в том числе отрицательных абсолютных температур, проводится в книгах Земанский М. Температуры очень низкие и очень высокие. — М.: Мир, 1968; Смородинский Я. А. Температура. (Библиотечка «Квант», вып. 12.) — М.: Наука, 1981.

Роль гидрофобного взаимодействия с растворителем, обсуждаемая автором в гл. 8, в особенности применительно к белковым молекулам в биохимических системах, рассмотрена в книгах Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Физика цепных молекул. — М.: Знание, 1984; Франк-Каменецкий Д. А. Самая главная молекула. (Библиотечка «Квант», вып. 8.) — М.: Наука, 1983.

Среди большого числа книг, посвященных биохимии и биофизике в целом, в первую очередь — биоэнергетике, процессам дыхания, мышечного сокращения и т. п., можно отметить следующие: Певзнер Л. Основы биоэнергетики. — М.: Мир, 1977; Яковлев Н. Н. Химия движения. Молекулярные основы мышечной деятельности. — Л.: Наука, 1983, а также вполне популярные сборники статей Физика живого (сб. статей). — М.: Знание, 1985; Проблемы биоэнергетики (сб. статей). — М.: Знание, 1985.

Анализ основного для главы 9 понятия структуры и тесно связанных с ним понятий порядка, корреляций и т. п. в физических, химических и биологических системах, а также описание динамики возникновения диссипативных структур проводится на достаточно популярном уровне в книгах

Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. Введение в теорию диссипативных структур. — М.: Мир, 1979; Каррери Дж. Порядок и беспорядок в структуре материи. — М.: Мир, 1985; Курдюмов С. П., Малинецкий Г. Г. Синергетика и теория саморегуляции. Идеи, методы, перспективы. — М.: Знание, 1983; Полак Л. С., Михайлов А. С. Саморегуляция в неравновесных физико-химических системах. — М.: Наука, 1983; Томпсон Дж. М. Г. Неустойчивости и катастрофы в науке и технике. — М.: 1985; Кринский В. И., Михайлов А. С. Автоволны. — М.: Знание, 1984.

Глобальные вопросы экологии освещены на популярном уровне в книге Моисеев Н. Н. Модели экологии и эволюции. — М.: Знание, 1983, а также в упомянутой выше книге Дж. Томпсона. Заметим, что в последней приведены также простые программы вычисления фазовых траекторий, реализуемые на обычном микрокалькуляторе, что удачно дополняет содержание приложения 3 книги Эткинса.

Общие вопросы направленности биологической эволюции на микро- и макроуровнях обсуждаются в книгах и статьях Седов Е. А. Эволюция и информация. — М.: Наука, 1976; Гробстайн К. Стратегия жизни. — М.: Мир, 1968; Воронцов Н. Н. Теория эволюции: истоки, постулаты и проблемы. — М.: Знание, 1984; Волькенштейн М. В. Биологическая эволюция и эволюция макромолекул. — Природа, № 6, 1985; Волькенштейн М. В. Энтропия и информация. — М.: Наука, 1986.

ПРЕДМЕТНО-ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсолютный нуль температуры
  достижимость 50
Авогадро постоянная 203
— число 54
Автокаталитические процессы и диссипативные структуры 188
Автомобильный двигатель
  Дизеля 101, 204
  к.п.д. 49
  Отто 96, 204
  турбонаддув 105
Аденозиндифосфат (АДФ) 174
Аденозинтрифосфат (АТФ) 174, 177
Адиабата для газов 27
Адиабатический процесс (определение) 26
Адиабатическое охлаждение 139
— размагничивание 148
— — ядерное 150
— расширение (для охлаждения) 139
— сжатие и рост температуры 27
Альфа-спираль 163
Аминогруппа 163
Аминокислоты 163
Аморфные твердые тела 181
Асимметрия природы 24
  и «плата» за превращение теплоты в работу 30
  различие теплоты и работы 22
  упорядоченное и неупорядоченное движение 24
  формулировки Кельвина и Клаузиуса 36
Атомы 53

Бардин Дж. 142
Белок 193
  первичная структура 163
  синтез 167
  третичная структура 166
  четвертичная структура 166
Биение сердца 186
Биосинтез и свободная энергия 172
Бойль Р., вклад в теорию газов 26
Больцман Л. 17, 71
Больцмана вероятность 125
— постоянная 71, 202
— распределение 125
Большой взрыв
  микроволновое фоновое излучение 143
  образование элементов 23

Ватт (Вт), единица 203
Вероятность термодинамическая (W) 71
Взрывы звезд, образование элементов 23
Вода, роль в растворении 161
  структура 161
Водорода молекула, структура 111
Водородная связь, основная структура 162
Возникновение порядка 126
Воспроизведение, игра 191, 212
Вселенная и «вселенная» 40
  модели 57
Вторичная структура белка, α-спираль 164
Второе начало термодинамики
  введение энтропии 40
  и отрицательные температуры 158
  — холодильник 30
  обобщенное 20
  формулировка Кельвина 34
  — Клаузиуса 35
  через энтропию 41

Газ
  идеальный 232
  изменение энтропии при расширении 82, 203
  неупорядоченная структура 80, 181
  охлаждение при расширении 140
  рассеяние частиц 81
  свойства 26
Гелий. *См.* Жидкий гелий
Гельмгольца свободная энергия 170
  определение 204
Гемоглобин 165
  как переносчик кислорода 178
  структура 165
Гиббс Дж. У. 171
Гиббса свободная энергия (G) 170
  определение 204
Гидрофильная группа 166
Гидрофобный эффект 163
Гликолиз 175
Глюкоза как топливо 175
Горячее вещество 150

Дальний порядок 183
Двигатель
  внутреннего сгорания 96
  двухтактный 104
  Дизеля 101
    в модели Марк II 103
    двухтактный 104
    индикаторная диаграмма 104
    к.п.д. 204
    с турбонаддувом 105
  как циклическое устройство 24
  Карно
    во «вселенной» Марк II 87
    изображение 25
  Отто, в модели Марк II 99
  паровой
    как модель природы 199
    — водяная мельница 14
    к.п.д. 14
    универсальный двигатель 13
  реактивный
    изображение 23
    как сложное устройство 23
    цикл Брайтона 107
  Стирлинга
    игра 239
    индикаторная диаграмма 94
    к.п.д. 94
    принцип действия 92
    устройство 96
Двухатомная молекула, изображение 112
Двухуровневая система
  внутренняя энергия 205
  энтропия 205
«Деградация» энергии 67
  и жизнь 174
«Демоны»
  Больцмана 72
  Максвелла 73
Джоуль (Дж), единица 201
Джоуль Дж. 15
Джоуля — Томсона эффект 140
Дина 231
Динамическое равновесие 78
Диссипативная структура 185
  игра «кролики — лисицы» 211
  неустойчивость Бенара 185

получение энтропии 185
работа 197
Длина химической связи 111
ДНК
в качестве матрицы 167
молекула 18
Дыхание
дыхательная цепь 177
как ржавление 111

Единицы измерения 201

Жидкие кристаллы 184
Жидкий гелий 142
получение 142
Жизнь
игра 192, 215
и открытые системы 181

Законы термодинамики 51
Заселенность при отрицательных температурах 152

Игры (программы для компьютера) 205—216
Идеальный газ, свойства 202
Излучение и вещество
восстановление теплового контакта 150
нарушение теплового контакта 150
Изменение энтропии 44
в окружающей среде 117
в ходе реакции 170
— — химической реакции 115
при изотермическом расширении 203
— смешивании 203
Изолированная система, определение 40
Изотерма для газов 27
Изотермический процесс, определение 26
Изотермическое намагничивание 148
Индикаторная диаграмма 25
двигателя Дизеля 100
— Стирлинга 94
цикла Брайтона 106
— Карно 29
— Отто 97
Ионы металлов 112
Ископаемое топливо 22
Испарение и охлаждение 144

Каллен У. 144
Калория 231
Карно С. 13
Карно множитель 234
— цикл 25
Качество
и энтропия 47
понижение 46
энергии 47
Квазистатический процесс, определение 44
Кельвин (К), единица 201
Кельвин 16
Киловатт (кВт), единица 201
Килоджоуль (кДж), единица 201
Кинетическая энергия 53
Кислорода молекула, изображение 112
Клапейрон Э. 25
Клаузиус Р. 17
Когерентное движение, деградация до некогерентного 69
— излучение 154
Комплексные числа 129
Конвей Дж. 192
Конвекция 216
Кондиционирование воздуха 137
Конечное состояние вселенной в модели Марк I 61
Константа химического равновесия и свободная энергия 204
Концентраторы энергии 171
Космическое фоновое излучение 143
К.п.д.
верхний предел 50
двигатель автомобиля 49
зависимость от степени сжатия 204
определение 49
первоначальные представления Карно 14
расчет Карно 48
цикл Дизеля 204
— Карно 204
— Отто 204
электростанции 49
Кристаллы 182
Купер Л. 142

Лазеры 153
«Ловушки» из молекул воды 161
Локализация энергии 115
Локальная упорядоченность 183
Лошадиная сила (л. с.) 183

Магнетизм 145
Максимальная работа и свободная энергия 204
Маятник, движение и сохранение энергии 54
Международная система единиц (СИ) 201
Металл
ковкость 113
электронная структура 112
электропроводность 113
Механический эквивалент теплоты 15
Митохондрия 205
как электрохимический элемент 176
Мнимое время 128
Модели вселенной в термодинамике 57—59
Молекулы 53
примеры структуры 111
Моль 231
«Море Ферми» 112
Мощность, единицы 231

Нагревание при сжатии газа 87
Намагничивание изотермическое 148
Необратимость
и вероятность 80
по отношению к масштабам 62
прыгающий мяч 65
Неупорядоченное движение 54
Неустойчивость Бенара 185
Нефть и масло
и рассеяние частиц 161
как топливо 22
Нуклон 181
Нулевое начало термодинамики 19
введение температуры 39
Ньютон (Н), единица 201

Обратимое изменение, определение 202
Оксид железа 113
Органелла 175
Открытые системы 181
Охлаждение
адиабатическое размагничивание 148
— расширение 139
в роли нагревания 117
затраты мощности 134
и «демон» Больцмана 73
изменения энтропии во вселенной Марк I 73
механизм испарения 144
множитель Карно 135
необходимая работа 134
пример рассеяния энергии 60
термодинамика 128
эффект Джоуля — Томсона 140

Парамагнитные вещества 145
Пептидная связь 163
связывание с АТФ 170
цепочка 163
Первичная структура белка 163
Первое начало термодинамики
введение понятия энергии 39
обобщенная формулировка 19
Передача энергии и к.п.д. двигателей 48
Перенос теплоты, вклад во внутреннюю энергию 205
Периодические реакции 186
Пируват, ионы 175
Питание 168
и энтропия 174
Плазма 143
Поддержание холода 135

Положительная обратная связь и автокатализ 188
Получение жидкого воздуха 140
Потенциальная энергия 53
Превращение теплоты в работу на микроскопическом уровне 86
Принцип энергии 42
— энтропии 41
Производство энтропии и диссипативные структуры 185
Пространственная когерентность и химические реакции 186
Пространственные структуры 189
Прыгающий мяч, пример необратимости 65

Работа
  и внутренняя энергия 202
  как площадь на индикаторной диаграмме 29
  — принуждение частиц к упорядоченному движению 56
  — способ переноса энергии 33
  — структура 197
  максимально достижимая величина 170, 204
  определение 24
  совершаемая за счет химической реакции 170
Равновесие и вероятность 78
Разделение вещества и излучения 143
«Разложение» энергии, определение 33
Разрушение упорядоченности 81
Разум 230
Рассеяние частиц 81
  капля масла 161
  смешивание 122
Рассеяние энергии 61
  интерпретация 68
  и рост энтропии
  — химические реакции 116
  растворение масла 161
Реакция диссоциации 117
  роль смешивания 120
Реакция синтеза, свободная энергия 204
Реликтовое излучение 143
Ржавление 111—113
Роша Бо де 97

Самопроизвольное (спонтанное) изменение
  определение 41
  с точки зрения рассеяния энергии 69
  химические реакции 172
Сверхпроводимость 142
Сверхтекучесть 142
Свободная энергия 167
  в электрохимическом элементе 176
  Гельмгольца функция 204
  Гиббса функция 204
  и константа химического равновесия 204
  — спонтанные изменения 72
  определение 170, 204
  таблица значений 204
Свойства Вселенной и минимальное число законов 60
Сила 190, 201
Система, определение 40
Скорость процесса 110
— реакции, роль неупорядоченности 123
«Скрытая» теплота 202
Сложная структура как результат взаимодействия простых структур 192
Смешивание 203
  изменение энтропии 203
  как рассеяние 120
  роль в реакциях 121
Созидательные возможности хаоса 160
Солнце 22, 201
Сохранение количества теплоты 14
— энергии 19, 54
Спин электрона 145
  магнитный момент 145
  отрицательная температура 154
Спирт, структура 162
Стандартные воздушные циклы 96
  Дизеля 204
  Отто 204
Статистическая термодинамика 21
Стационарное состояние 105
Степень сжатия и к.п.д. 204
Стирлинг Р. 91
Структура
  возникновение 160
  и упорядоченность 181
  обобщенная концепция 185
  общее определение 181
  по отношению к механической упорядоченности 108
  самопроизвольное возникновение 198
Сульфат гадолиния, использование для охлаждения 145

Температура
  бесконечная 152
  во «вселенной» Марк I 62
  как мнимое время 129
  космического пространства 143
  новое определение 153
  нулевое начало термодинамики 19
  отрицательная 153
  по отношению к заселенности уровней 63, 205
  связь с неупорядоченным движением 62
  термодинамическое определение 204
  флуктуации 64
  шкала Кельвина 201
  — Ранкина 201
Тепловая машина как фабрика энергии 30
Тепловое движение как неупорядоченное движение 54
— равновесие и нулевое начало термодинамики 39
Тепловой насос 137
Теплоемкость
  определение 202
  при измерении энтропии 44
Теплота
  как источник неупорядоченного движения 56
  — способ передачи энергии 33
  — термодинамическая функция 202
  механический эквивалент 15
  «налог» на преобразование в работу 30
  неполное превращение в работу 34
  получение примитивными способами 22
  поток от горячего к холодному 34
  сохранение 14
  «теплород» 14
— и работа, различие на атомарном уровне 56
Термодинамика
  и средние значения 54
  отличие от динамики 56
  происхождение названия 16
  сводка законов 19
  статистическая форма 21
  функциональная форма 21
Термодинамический наблюдатель 61
Термостат 26
Томсон У. (Кельвин) 15
Топливо, пример химического изменения 111
Третичная структура белка 166
Третье начало термодинамики 20
  энтропия 203
Турбина 105

Уатт Дж. 26
Углеводороды
  в воде 161
  молекулы, изображение 112
Уголь как топливо 22
Уменьшение беспорядка
  искусственное 50
  и упорядочение 91
  локальное 110
Универсальная газовая постоянная (R) 202
Упорядоченное движение 55
Упорядоченность
  во времени 181
  и структура 182
Усилитель энергии 138

Флуктуации 54
  игра 206
  и отклонение от равновесия 78
  температуры 54
Фосфатная группа 175

Хаос
  и двигатели внутреннего сгорания 100
  локальное уменьшение 110, 160
Химическая связь, описание 111
Химические реакции 111, 118
  «движущая сила» 168
  и автокатализ 188
  и необратимость 116

— области пространства 185
— рассеяние энергии 114
— свободная энергия 172
— совершение работы 168
— электрохимические элементы 176
как концентраторы энергии 171
модель 114
периодические 186
периодичные в пространстве 190
причины 63
энтропии изменения 116, 170

Цикл
Брайтона 105
замкнутый 106
индикаторные диаграммы 106
открытый 107
Карно 25
детали 25
игра 205
индикаторные диаграммы при различных температурах 50
обращение для охлаждения 132
эффективность при охлаждении 135
Кребса 178
Отто 96
Эткинса как бесполезный процесс 29

Частицы 53
Человек как диссипативная структура 185
Четвертичная структура белка 166
Четырехтактные двигатели 104

Экзотермические реакции 168
и энтальпия 202
Экологическая система, диссипативная структура 187, 201
Электрический ток, получение в ходе химической реакции 177
Электронвольт 201
Электрохимический элемент 176
действие 176
Эндотермические реакции и энтальпия 202
Энергия
активации 124
внутренняя (U) 202
качество 46
кинетическая и потенциальная 53
кризис энергетический 47
общая во Вселенной 20
первоначальные взгляды Кельвина 20
распределение и необратимость 20
рассеяние как естественный процесс 61
Солнца, использование 22
сохранение 20
— полной энергии 55
способность совершать работу 20
фабрика по производству энергии 30
Энтальпия (H)
изменения 203
определение 202
процесс горения 203
Энтропия 40
двухуровневая система 208
зависимость от температуры 203
игра 208
и качество запасенной энергии 47
— энергетический кризис 48
определение 43
рост при расширении газа 81
таблица значений 203
третье начало термодинамики 203
Эрг 201
Этанол 162

Юм Д. 50

Ядерное адиабатическое размагничивание 150

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКА 5

ОТ АВТОРА 9

1. АСИММЕТРИЯ ПРИРОДЫ 13

Сущность энергии 15
Законы термодинамики 19
Проявления асимметрии 21
Сущность асимметрии 24

2. ПРИЗНАК ИЗМЕНЕНИЯ 33

Природа теплоты и работы 33
Зарождение изменений 34
Движемся к хаосу 38
Энтропия 40
Измерение энтропии 44
Потеря качества 46
Ограничения эффективности 48
Итак, что нам известно? 51

3. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХАОСА 53

Внутренняя энергия 53
Моделирование Вселенной 57
Температура 62
Направление естественных изменений 64
Естественные процессы 68

4. ИСЧИСЛЕНИЕ ХАОСА 71

Демон Больцмана 72
Сеть демона 77
Хаос, упорядоченность и деградация 80

5. ВСЕСИЛИЕ ХАОСА 86

Цикл Карно «под микроскопом» 87
Двигатель Стирлинга 91
Внутреннее сгорание 96
Турбинные двигатели 105
Вперед — к упорядоченности 108

6. ПРЕВРАШЕНИЯ ХАОСА 110

Химические превращения 111
Сгорание железа 113
Охлаждение в роли нагревания 117
Скорость рассеяния 123
Хаос и порядок 125

7. СТЕПЕНИ ТЕМПЕРАТУРЫ 128

Жизнь при обычных температурах 129
Получение холода 130
Вниз по шкале температур — первый порядок 138
Вниз по шкале температур — второй порядок 142
Дальше вниз по шкале температур 144
Вверх по шкале температур 150
Температуры выше бесконечной 151
Вперед — к описанию жизни 158

8. СОЗИДАТЕЛЬНЫЙ ХАОС 160

Возникновение сложных структур 160
Белки 163
Свободная энергия 167
«Противоестественные» реакции, обеспечивающие жизнь 173
Электрохимия жизни 176

9. СТРУКТУРА ХАОСА 181

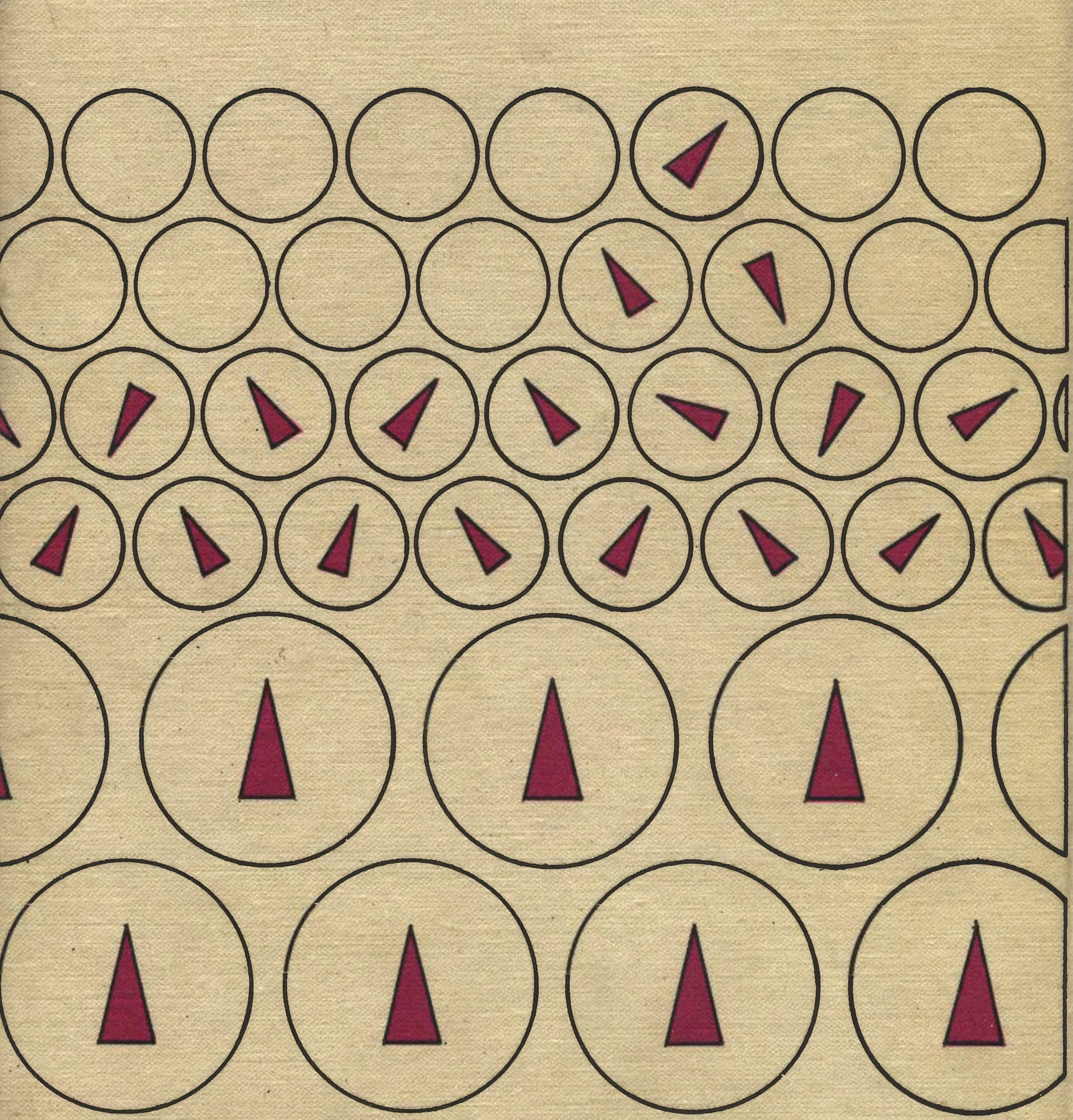
Понятие структуры 181
Диссипативные структуры 185
Возникновение сложности 190
Апофеоз парового двигателя 197

ПРИЛОЖЕНИЯ 201

Единицы измерений 201
Формулы термодинамики 202
Игры на компьютере 205

ЛИТЕРАТУРА 217

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА 218

ПРЕДМЕТНО-ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ 220

1 р. 80 коп.